

# **Silber(I)- und Kupfer(I) – Precursoren für CVD, ALD und Spin-Coating Prozesse**

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz  
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

**doctor rerum naturalium**  
**(Dr. rer. nat.)**



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

vorgelegt von Diplom-Chemiker Uwe Siegert  
geboren am 4. Januar 1981 in Annaberg-Buchholz  
eingereicht am 21.09.2009

*Gutachter:*    1. Prof. Dr. Heinrich Lang  
                  2. Prof. Dr. Michael Mehring

Tag der Verteidigung: 11.11.2009

<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2010/0026>

## Bibliographische Beschreibung und Referat

Uwe Siegert

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation, 2009, 112 Seiten

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Phosphan-Kupfer(I)- und Silber(I)-Thiocarboxylaten der Art  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{MSC}(\text{O})\text{R}]$  ( $m = 2, 3$ ;  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ). Die Verbindungen wurden in Hinsicht auf ihr Potential zur thermischen Abscheidung dünner Schichten untersucht.

Weiterhin befasst sich diese Arbeit mit der Darstellung von Silber(I)- und Kupfer(I)-Carboxylaten, die im organischen Rest mindestens eine zusätzliche Donorfunktion besitzen ( $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{MO}_2\text{CR}]$ ;  $m = 1, 2$ ;  $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ;  $\text{R} = \text{ungesättigter organischer Rest}, \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ ). Das thermische Verhalten und die Anwendbarkeit dieser Komplexe zur Abscheidung dünner Metallschichten mittels CVD-Verfahren wurden untersucht.

Das Verhalten von Phosphan-Silber und -Kupfer-Verbindungen in Lösung wurde mittels dynamischer NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden phosphankoordinierte Silber(I)- und Kupfer(I)-Acetate als Modellsystem benutzt und mit einem ausgewählten Vertreter der ungesättigten Carboxylate verglichen.

*Stichworte: Kupfer(I), Silber(I), Thiocarboxylate, ungesättigte Carboxylate, Phosphane, Abscheidung dünner Schichten, dynamische NMR-Spektroskopie.*

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe durchgeführt zu haben.

„Gäbe es die letzte Minute nicht,  
so würde niemals etwas fertig.“

**Mark Twain** (1835 - 1910),  
US-amerikanischer Erzähler und Satiriker



## **Zeitraum und Ort der Durchführung**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Februar 2006 bis Juni 2009 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinrich Lang am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Lang

danke ich für die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung des Themas, die anregenden Diskussionen und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	8
Tabellenverzeichnis .....	10
Abkürzungsverzeichnis .....	11
1. Einleitung .....	14
2. Kenntnisstand .....	16
2.1 Kupfer(I)- und Silber(I)-Thiocarboxylate .....	16
2.2 Phosphankoordinierte Silber(I)- und Kupfer(I)-Carboxylate .....	17
2.3 Abscheideverfahren .....	20
Spin- und Dip-Coating .....	21
CVD .....	21
3. Theoretischer Teil .....	23
3.1 Thiocarboxylate .....	23
3.1.1 Synthese .....	23
3.1.2 Charakterisierung .....	24
IR-Spektroskopie .....	24
NMR-Spektroskopie .....	25
TG / DSC .....	27
3.1.3 Abscheidung .....	28
CVD-Abscheidungen .....	28
Dip-Coating .....	29
3.2 Ungesättigte Carboxylate .....	31
3.2.1 Synthese .....	31
Silber(I)-Carboxylate .....	32
Kupfer(I)-Carboxylate .....	32
3.2.2 Charakterisierung .....	33
IR-Spektroskopie .....	33
NMR-Spektroskopie .....	35
TGA / DSC .....	38
3.2.3 Abscheidung - CVD .....	41
3.3 Oxalsäurederivate .....	45
3.3.1 Synthese .....	45
Oxalsäuremonoester .....	45
Oxalsäuremonoamide .....	46
Oxalsäurediamide .....	47
3.3.2 Charakterisierung .....	48
IR-Spektroskopie .....	48
NMR-Spektroskopie .....	49
TG / DSC .....	52

3.3.3 Abscheidung - CVD .....	54
3.4 2-(2-Methoxyethoxy)acetate .....	56
3.4.1 Synthese .....	56
Silber(I)-2-(2-methoxyethoxy)acetate .....	56
Kupfer(I)-2-(2-methoxyethoxy)acetat .....	57
3.4.2 Charakterisierung .....	58
IR-Spektroskopie .....	58
NMR-Spektroskopie .....	59
TG / DSC .....	60
3.4.3 Abscheidung - CVD .....	62
3.5 Dynamische NMR-Spektroskopie .....	65
3.5.1 Konzentrationsabhängigkeit .....	66
3.5.2 Einfluss einer zusätzlichen Koordinationsstelle .....	68
3.5.3 Phosphankoordinierte Kupfer(I)-Verbindungen .....	71
4. Experimenteller Teil .....	74
4.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte .....	74
4.1.1 Arbeitstechniken .....	74
4.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien .....	74
4.1.3 FT-IR-Spektroskopie .....	75
4.1.4 NMR-Spektroskopie .....	75
4.1.5 Elementaranalyse .....	76
4.1.6 TG .....	76
4.1.7 DSC .....	76
4.1.8 Schmelzpunkte .....	76
4.1.9 CVD-Reaktor .....	77
4.1.10 Untersuchung der abgeschiedenen Schichten .....	77
4.2 Darstellung literaturbekannter Verbindungen .....	78
4.2.1 Darstellung von $\text{EtO}_2\text{CC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (29) .....	78
4.2.2 Darstellung von $\text{KO}_2\text{CC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (31) .....	78
4.2.3 Darstellung von $\text{EtO}_2\text{CC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (30) .....	79
4.2.4 Darstellung von $\text{KO}_2\text{CC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (32) .....	79
4.2.5 Darstellung von $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}(\text{O})\text{C})_2$ (34) .....	80
4.3 Synthesevorschriften .....	81
4.3.1 Darstellung von Silber(I)- und Kupfer(I)-Thiocarboxylaten .....	82
4.3.2 Darstellung von ungesättigten Silber(I)- und Kupfer (I)-Carboxylaten .....	86
4.3.3 Darstellung von Oxalsäurederivaten .....	92
4.3.4 Darstellung von Methoxyethoxyacetaten .....	96
5. Zusammenfassung .....	100
6. Literaturverzeichnis .....	106
Lebenslauf .....	111
Liste der Publikationen und Vorträge .....	112

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 01.</b> Schematische Darstellung der Struktur von $[\text{Ph}_3\text{PCuCl}]$ (links) und $[\text{Ph}_3\text{PCuSC(O)Ph}]$ (rechts).....	16
<b>Abbildung 02.</b> Schematische Darstellung der Festkörperstrukturen von Phosphan-Silber(I)-Carboxylaten.....	18
<b>Abbildung 03.</b> Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$ (links, $m = 2$ ; rechts, $m = 1 - 4.25$ , $T = 178$ K) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	19
<b>Abbildung 04.</b> Auflistung ausgewählter Kupfer(I)- und Silber(I)-Carboxylate die für thermische Abscheidungen eingesetzt wurden.....	20
<b>Abbildung 05.</b> Schematische Darstellung der CVD-Fundamentalprozesse.....	21
<b>Abbildung 06.</b> Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101.2 MHz) von <b>7b</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 178 K. ....	26
<b>Abbildung 07.</b> Thermogramm und Wärmestromdifferenzkurve von <b>6a</b> (Heizrate, 8 °C/min; $\text{N}_2$ -Volumenstrom, 20 L/h). ....	28
<b>Abbildung 08.</b> REM-Aufnahmen (Vergrößerung 20000fach (links), 50000fach (Mitte), 100000fach (rechts)) der mit Verbindung <b>9a</b> durch Dip-Coating erzeugten Schicht.....	29
<b>Abbildung 09.</b> REM- Aufnahmen (Vergrößerung 20000fach (links), 50000fach (Mitte), 50000fach Bruchkante (rechts)) der mit Verbindung <b>8a</b> durch Dip-Coating erzeugten Schicht.....	30
<b>Abbildung 10.</b> EDX-Spektrum der mit <b>8a</b> erzeugten Schicht (Si, 38.4 %; Cu, 37.9 %; N, 7.2 %; Ti, 7.0 %; S, 5.5 %; O, 3.3 %; P, 0.7 %). ....	30
<b>Abbildung 11.</b> Ausschnitte aus den $^1\text{H}$ -NMR Spektren (500.3 MHz) von <b>10</b> , <b>14</b> und <b>17</b> in $\text{CDCl}_3$ bei 298 K.....	36
<b>Abbildung 12.</b> Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (125.8 MHz) von <b>11</b> und <b>18a</b> in $\text{CDCl}_3$ bei 298 K.....	37
<b>Abbildung 13.</b> Thermogramme der Verbindungen <b>14</b> und <b>15</b> (Heizrate, 8 °C/min; $\text{N}_2$ -Volumenstrom, 20 L/h).....	39
<b>Abbildung 14.</b> Druck-Volumenstromdiagramm.....	41
<b>Abbildung 15.</b> REM-Aufnahmen (Vergrößerung 50000-fach) der mit den Verbindungen <b>14a</b> (links), <b>15a</b> (Mitte) und <b>15b</b> (rechts) abgeschiedenen Schichten. ....	42
<b>Abbildung 16.</b> REM-Aufnahmen (Vergrößerung 50000-fach) der mit Verbindung <b>14b</b> abgeschiedenen Schichten (links: $\vartheta_{\text{Substrat}} = 280$ °C / $Q = 28$ sccm; Mitte: $\vartheta_{\text{Substrat}} = 250$ °C / $Q = 18$ sccm; rechts: Bruchkante von „mitte“). ....	43
<b>Abbildung 17.</b> REM-Untersuchungen (Vergrößerung 30000fach (links), 50000fach (Mitte), 100000fach (rechts)) der mit Verbindung <b>18b</b> abgeschiedenen Schicht.....	44

<b>Abbildung 18.</b> EDX-Spektrum der mit <b>14b</b> ( $\vartheta_{\text{Substrat}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erzeugten Schicht (Si, 65.2 %; N, 10.0 %; Ti, 8.1 %; Ag, 7.7 %; O, 5.4 %; C, 2.5 %; P, 1.1 %).	45
<b>Abbildung 19.</b> Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (125.8 MHz) von <b>29</b> , <b>31</b> und <b>33</b> in $\text{CDCl}_3$ bei 298 K.	50
<b>Abbildung 20.</b> Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von <b>24a</b> und <b>33</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 183 K.	52
<b>Abbildung 21.</b> Wärmestromdifferenzkurve der Verbindung <b>25</b> (Heizrate, $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; $\text{N}_2$ -Volumenstrom, $20\text{ L/h}$ ).	53
<b>Abbildung 22.</b> REM-Aufnahmen (Vergrößerung 10000-fach) der mit Verbindung <b>24a</b> (links, <b>24a</b> (1); Mitte, <b>24a</b> (2); rechts, <b>24a</b> (3); vergl. Tab. 11) abgeschiedenen Schichten.	55
<b>Abbildung 23.</b> REM-Aufnahmen (Vergrößerung oben 20000-fach, unten 100000-fach) der mit Verbindung <b>25</b> (links, Anfang; mitte, Mitte; rechts, Ende) abgeschiedenen Schichten.	55
<b>Abbildung 24.</b> Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (125.8 MHz) von <b>36</b> – <b>38</b> (in $\text{CDCl}_3$ ) und <b>39</b> (in $\text{CD}_3\text{OD}$ ).	60
<b>Abbildung 25.</b> Thermogramme der Verbindungen <b>37</b> und <b>38</b> (Heizrate, $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; $\text{N}_2$ -Volumenstrom, $20\text{ L/h}$ ).	61
<b>Abbildung 26.</b> Wärmestromdifferenzkurve der Verbindung <b>38a</b> (Heizrate, $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; $\text{N}_2$ -Volumenstrom, $20\text{ L/h}$ ).	62
<b>Abbildung 27.</b> REM-Aufnahmen (Vergrößerung 30000-fach (oben), 50000-fach (unten)) der mit den Verbindungen <b>38a</b> (links) und <b>38b</b> (rechts) abgeschiedenen Schichten.	64
<b>Abbildung 28.</b> Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von <b>38a</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 298 und 183 K.	66
<b>Abbildung 29.</b> Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von $[(^n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ zur Veranschaulichung der Konzentrationsabhängigkeit.	68
<b>Abbildung 30.</b> Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von <b>15a</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ zur Bestimmung der Koaleszenztemperaturen $T_{C1}$ und $T_{C2}$ .	69
<b>Abbildung 31.</b> Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{CuO}_2\text{CCH}_3]$ ( $m = 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$ ) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 178 K.	72
<b>Abbildung 32.</b> Schematischer Aufbau des horizontalen Heißwandreaktors.	77

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 01.</b>	Auflistung der Zersetzungstemperaturen und der ermittelten sowie der theoretischen Massenverluste von <b>6</b> , <b>8a</b> und <b>9a</b> .....	27
<b>Tabelle 02.</b>	Bedingungen der CVD-Versuche mit den Verbindungen <b>6a</b> , <b>6b</b> und <b>8a</b> . ....	28
<b>Tabelle 03.</b>	Charakteristische Banden der Doppelbindungen von <b>10 – 15</b> sowie <b>17</b> , <b>18</b> .....	34
<b>Tabelle 04.</b>	Zuordnung der Bindungsmodi der Carboxylate aufgrund der Differenz der CO-Valenzschwingungen. ....	35
<b>Tabelle 05.</b>	Liste der chemischen Verschiebungen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale des Carboxylat-Bausteins der Verbindungen <b>10</b> , <b>11</b> , <b>14</b> , <b>15</b> , <b>17</b> und <b>18</b> in $\text{CDCl}_3$ bei 298 K. ....	37
<b>Tabelle 06.</b>	Auflistung der chemischen Verschiebung und der $^{31}\text{P}$ - $^{107/109}\text{Ag}$ -Kopplungskonstanten von <b>14</b> und <b>15</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 183 K. ....	38
<b>Tabelle 07.</b>	Auflistung der Zersetzungstemperaturen und der ermittelten und theoretischen Masseverluste von <b>14</b> , <b>15</b> sowie <b>17</b> und <b>18</b> . ....	40
<b>Tabelle 08.</b>	Bedingungen der CVD-Versuche mit den Verbindungen <b>14</b> , <b>15</b> und <b>18b</b> .....	42
<b>Tabelle 09.</b>	Liste der chemischen Verschiebungen der $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Allylrestes von <b>22 – 25</b> , <b>29</b> , <b>31</b> , <b>34</b> und <b>35</b> (in $\text{CDCl}_3$ bei 298 K). ....	49
<b>Tabelle 10.</b>	Auflistung der Zersetzungstemperaturen und der ermittelten und theoretischen Gesamtmassenverluste von <b>24</b> , <b>25</b> sowie <b>33</b> und <b>35</b> .....	53
<b>Tabelle 11.</b>	Bedingungen der CVD-Versuche mit den Verbindungen <b>24</b> , <b>25</b> und <b>33</b> .....	54
<b>Tabelle 12.</b>	Auflistung der asymmetrischen COC Schwingung für <b>36 – 39</b> .....	58
<b>Tabelle 13.</b>	Zuordnung der Bindungsmodi der Carboxylate aufgrund der Differenz der CO-Valenzschwingungen. ....	59
<b>Tabelle 14.</b>	Auflistung der Zersetzungstemperaturen und der ermittelten und theoretischen Gesamtmasseverluste von <b>37 – 39</b> .....	61
<b>Tabelle 15.</b>	Bedingungen der CVD-Versuche mit den Verbindungen <b>37</b> und <b>38</b> .....	63
<b>Tabelle 16.</b>	$\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte für die Verbindungen <b>15a</b> und $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$ ( $m = 1, 2, 3, 4$ ) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . ....	71
<b>Tabelle 17.</b>	Auflistung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Verschiebungen (202.5 MHz) der Komplexe $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{CuO}_2\text{CCH}_3]$ ( $m = 1, 2, 3$ ) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 178 K. ....	73

## Abkürzungsverzeichnis

AACVD	Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition
ALD	Atomic Layer Deposition
a. u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl-Rest, <sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
Et <sub>2</sub> O	Diethylether, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
EtOH	Ethanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Et	Ethyl-Rest, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Me	Methyl-Rest, CH <sub>3</sub>
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin, N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
Ph	Phenyl-Rest, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
PVD	Physical Vapor Deposition
REM	Raster Elektron Microscopy
Smp.	Schmelzpunkt
s. o.	siehe oben
Tab.	Tabelle
TMS	Trimethylsilyl-Rest, C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Si
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

### **CVD      Chemical Vapor Deposition**

$\vartheta_{\text{Substrat}}$	Substrattemperatur / °C
$\vartheta_{\text{Precursor}}$	Temperatur im Precursorgefäß / °C
p	Druck / mbar
MFC	Mass Flow Controller
Q	Volumenstrom / sccm
sccm	Standardkubikzentimeter
t	Zeit / min

**DSC            Differential Scanning Calorimetry** $\Delta H$             Umwandlungsenthalpie / J g<sup>-1</sup>**IR                Infrarot-Spektroskopie** $\tilde{\nu}$                 Wellenzahl / cm<sup>-1</sup> $\tilde{\nu}_{\text{as}}$             asymmetrische Valenzschwingung $\tilde{\nu}_{\text{s}}$                 symmetrische Valenzschwingung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$            Differenz zwischen asymmetrischer ( $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$ ) und symmetrischer CO Valenzschwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{CH,s}}$ ) $\gamma$                 Kippschwingung $\delta$                 Deformationsschwingung

m                mittlere Intensität (medium)

s                starke Intensität (strong)

vs                sehr starke Intensität (very strong)

w                schwache Intensität (weak)

**NMR            Nuclear Magnetic Resonance**

CLA            Complete Lineshape Analysis

bs                breites Signal

bd                breites Dublett

d                Dublett

m                Multiplett

q                Quartett

pt                Pseudotriplett

s                Singulett

t                Triplett



---

$\Delta\nu$	Abstand der koaleszierenden Signale / Hz
$\Delta G^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie / kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta H^\ddagger$	Aktivierungsenthalpie / kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta S^\ddagger$	Aktivierungsentropie / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\delta$	Chemische Verschiebung / ppm
$h$	Planksches Wirkungsquantum ( $6.6256 \cdot 10^{-34}$ J s)
$^nJ_{XY}$	skalare Kopplungskonstante über n Bindungen zwischen den Kernen X und Y / Hz
$k$	Geschwindigkeitskonstante / s <sup>-1</sup>
$k_B$	Boltzmannkonstante ( $1.3805 \cdot 10^{-23}$ J K <sup>-1</sup> )
$T_C$	Koaleszenztemperatur / K

**TG                    Thermogravimetry**

$\Delta m$	Masseverlust der jeweiligen Zerfallsstufe / %
$\Delta m_{ges}$	Summe der Einzelmasseverluste / %
$\vartheta_i$	Anfangstemperatur / °C
$\vartheta_f$	Endtemperatur / °C

# 1. Einleitung

Im Hinblick auf die ständig fortschreitende Miniaturisierung in der Mikroelektronik und den damit verbundenen Problemen wächst der Anspruch an die verwendeten Materialien sowie an die Verfahren mit welchen diese erzeugt werden. [1] Der Einsatz von Übergangsmetallkomplexen zur Abscheidung dünner Schichten hat in den letzten Jahren stark an Interesse gewonnen, [2] vor allem die Möglichkeit die metallorganischen Precursorsysteme für die jeweiligen Anforderungen maßzuschneidern, tritt dabei in den Vordergrund. [3] Mit dieser Methode können unter anderem sowohl reine Metalle als auch Metallverbindungen abgeschieden werden. Gerade für Zweites bieten metallorganische Verbindungen die Möglichkeit, die Bestandteile der gewünschten Schicht sowie deren Stöchiometrie im Komplex vorzugeben (Single-Source Precursoren). [4] An die Systeme zur Metallisierung werden aber auch Ansprüche in Bezug auf Langzeitstabilität des Precursors sowie Homogenität und Reinheit der abscheidbaren Schichten gestellt. Je nach Anwendung und verwendetem Precursor können verschiedene Verfahren, wie CVD (Chemical Vapor Depositon), [5] ALD (Atomic Layer Deposition) [6] sowie Dip- und Spin-Coating, [7] zum Einsatz kommen. Die Metalle der 11. Gruppe, insbesondere Silber und Kupfer besitzen den geringsten spezifischen elektrischen Widerstand aller Metalle (Kupfer  $R \approx 1.7 \mu\Omega\text{cm}$ ; Silber  $R \approx 1.6 \mu\Omega\text{cm}$ ) [8] und bieten sich somit für Verwendung in der Mikrotechnologie an. Aber auch Verbindungen dieser Elemente, wie zum Beispiel Kupfersulfid, haben halbleitende Eigenschaften und sind sowohl für Anwendungen im Bereich der Dünnschicht Solarzellen [9] als auch in der Mikrotechnik von Interesse. [10]

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb mit der Synthese und Charakterisierung von zwei unterschiedlichen Precursorsystemen. Der erste Teil befasst sich mit phosphan-koordinierten Kupfer(I)- und Silber(I)-Thiocarboxylaten. Als potentielle Precursoren für die Abscheidung dünner Metall- bzw. Metallsulfidschichten steht nicht nur deren Darstellung und Charakterisierung, sondern auch die Untersuchung der Anwendbarkeit für verschiedene Abscheide-Prozesse im Vordergrund.

Der zweite Teil befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von phosphan-koordinierten Silber(I)- und Kupfer(I)-Carboxylaten, die eine zusätzliche Koordinationsstelle, in Form einer C-C-Doppelbindung oder einer Etherfunktion, im organischen Rest des Carboxylates besitzen. Dadurch soll ein positiver Effekt hinsichtlich

Stabilität und Flüchtigkeit der Verbindungen erreicht werden. Mittels CVD-Experimenten soll die Eignung dieser Komplexe zur Abscheidung dünner Metallschichten untersucht werden.

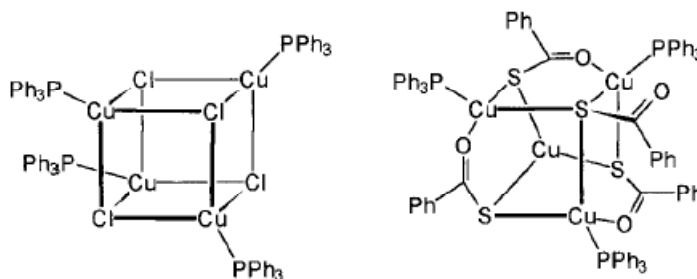
Im dritten Teil dieser Arbeit wird das Verhalten von Phosphan-Silber(I)- sowie Kupfer(I)-Carboxylaten in Lösung untersucht. Dies geschieht mittel dynamischer  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und soll einen vertiefenden Blick auf die Austauschreaktion der Phosphanliganden werfen.

Die dargestellten Verbindungen wurden mittels Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. An ausgewählten Verbindungen wurden thermogravimetrische sowie differenzkalorimetrische Analysen durchgeführt, und mittels CVD- und Dip-Coating-Experimenten wurden diese auf ihre Eignung zur Abscheidung dünner Silber- und Kupfer- bzw. Kupfersulfidschichten hin untersucht.

## 2. Kenntnisstand

### 2.1 Kupfer(I)- und Silber(I)-Thiocarboxylate

Im Allgemeinen sind vergleichsweise wenig Thiocarboxylate beschrieben, die bekannten Verbindungen beschränken sich dabei hauptsächlich auf die Thioacetate und –benzoate. Kupfer(I) und Silber(I)-Thiocarboxylate stellen, ähnlich wie die analogen Carboxylate, meist polymere und dadurch schwer lösliche Feststoffe dar. Die Synthese erfolgt über einen Anionenaustausch zwischen dem Natriumsalz der Thiocarbonsäure und dem jeweiligen Übergangsmetallsalz in einem polaren organischen Lösungsmittel oder Wasser. [11] Die Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in den Komplexen erfolgte mittels IR-Spektroskopie wobei nachgewiesen werden konnte, dass sowohl Kupfer als auch Silber hauptsächlich über den Schwefel gebunden sind. [11a] Durch eine Koordination mit Lewis-Basen kann die polymere Struktur aufgebrochen werden. Durch die so erreichte Löslichkeit konnten das System  $[(\text{Ph}_3\text{P})_m\text{CuSC}(\text{O})\text{R}]$  ( $m = 1, 2$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) röntgendiffraktometrisch untersucht werden (Abb. 01). [12]



**Abbildung 01.** Schematische Darstellung der Struktur von  $[\text{Ph}_3\text{PCuCl}]$  (links) und  $[\text{Ph}_3\text{PCuSC}(\text{O})\text{Ph}]$  (rechts). [12]

Es zeigt sich, dass je nach Menge ( $m$ ) an koordiniertem Phosphan und dem sterischen Anspruch des Säurerestes ( $\text{R}$ ) Tetramere ( $m = 1$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ), Dimere ( $m = 2$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) oder Monomere ( $m = 2$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) gebildet werden. [12] Ähnliches Verhalten wird auch bei den Carboxylaten beobachtet (siehe Abschnitt 2.2).

In den letzten Jahren wurden Metallthiocarboxylate mehrfach als potentielle Single-Source-Precursoren zur Abscheidung der jeweiligen Metallsulfide vorgeschlagen. [13]

Besonders das Kupfersulfid wäre in diesem Fall von Interesse. Dieses ist bekannt für eine Vielzahl verschiedener unstöchiometrischer Gemische, von denen bei Raumtemperatur fünf stabil sind ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). [14] Kupfersulfide in verschiedenen Stöchiometrien haben breite vorhandene und potentielle Anwendungsgebiete, z. B. in Dünnschichtsolarzellen, [9] im Bereich der chemischen Sensoren, [15] und als Halbleiter, hier besonders in der Mikroelektronik. [10]

Von Kupfer(I)- und Silber(I)-Thiocarboxylaten angefertigte TG-Untersuchungen deuten auf die Bildung der jeweiligen Metallsulfide hin. [16] Weiterhin konnten verschiedene Kupfersulfid-Nanokristalle ausgehend von Kupfer(I)-Thiocarboxylaten in Lösung durch die Reaktion mit Dodecanthiol erzeugt werden. [13c] Zusätzlich kamen verschieden heterometallische Thiocarboxylate in Abscheideversuchen zum Einsatz. Verwendet wurden verschieden Komplexe des Typs  $[(\text{PhP})_m\text{MM}'(\text{SC}(\text{O})\text{R})_4]$  ( $m = 1, 2$ ;  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{M}' = \text{In}, \text{Ga}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) und es war möglich durch Thermolyse ternäre  $\text{MM}'\text{S}_2$ -Systeme darzustellen. Zusätzlich konnten mit den Precursoren  $[(\text{PhP})_2\text{AgIn}(\text{SC}(\text{O})\text{R})_4]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) über AACVD-Experimente (Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition) dünne  $\text{AgIn}_2\text{S}_8$ -Schichten abgeschieden werden. [17]

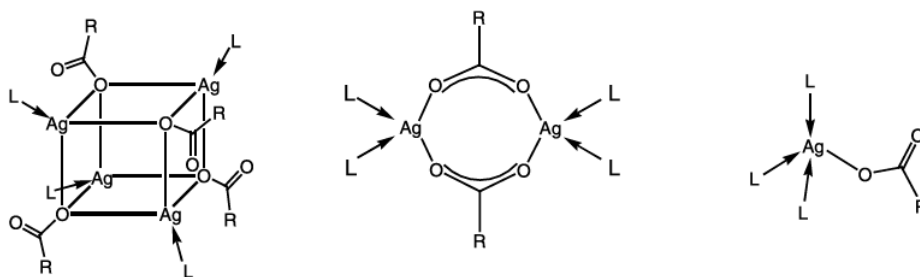
## 2.2 Phosphankoordinierte Silber(I)- und Kupfer(I)-Carboxylate

Silber- und Kupfersalze in der Oxidationsstufe I liegen in Verbindung meist oligomer oder polymer aggregiert vor. [y01] Aus diesem Grund zeigen sie eine schlechte Löslichkeit in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel. Die Darstellung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Für Silber(I)-Carboxylate am gebräuchlichsten, aber auch für Kupfer(I)-carboxylaten anwendbar, ist die Darstellung über einen Anionenaustausch zwischen den jeweiligen anorganischen Übergangsmetallsalzen und den Carbonsäuren, meist in Gegenwart einer Brønsted-Base. [18] Bei ausreichend sauren Carbonsäuren, wie zum Beispiel Trifluoressigsäure, kann diese auch direkt mit den Metall(I)-oxiden umgesetzt werden. [19] Eine weitere Methode, welche für Silber und Kupfer anwendbar ist, ist das elektrochemische Verfahren, bei dem die Anode aus dem jeweiligen Metall besteht. Diese ist von einem Elektrolyten umgeben, der die entsprechende Carbonsäure enthält. [20]

Zusätzlich können Kupfer(I)-carboxylate aus der jeweiligen Kupfer(II)-verbindung durch eine Synproportionierung mit Kupfer [21] oder durch Reduktion dargestellt werden. [22]

Die schlechte Löslichkeit ist für verschiedene Analysenmethoden und Anwendungen sehr hinderlich. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die stark aggregierten Systeme durch die Koordination mit Lewis-Basen, wie zum Beispiel Phosphane oder Amine, aufzubrechen. [23] Aber auch andere potentielle Liganden wie Ether, Olefine und Acetylide können Kupfer(I) bzw. Silber(I) komplexieren. Während stabile Kupfer(I)-Olefin-Komplexe schon länger bekannt sind, [24] zeigte sich, dass die Silber(I)-Olefin-Bindung für kurze Zeit stabil ist. [24a] Silber(I)-Olefin-Verbindungen wurden jedoch in größerer Zahl mittels theoretischer Berechnungen betrachtet, da diese als Übergangszustände bei verschiedenen Katalysen von Interesse sind. [25]

Phosphankoordinierte Silber(I)- und Kupfer(I)-Verbindungen wurden bereits eingehend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. [26] Dabei zeigen die einfach phosphankoordinierten Verbindungen meist eine tetramere, cubanartige Struktur, während die zweifach phosphankoordinierten Verbindungen häufig Dimere bilden (Abb. 02). [26]

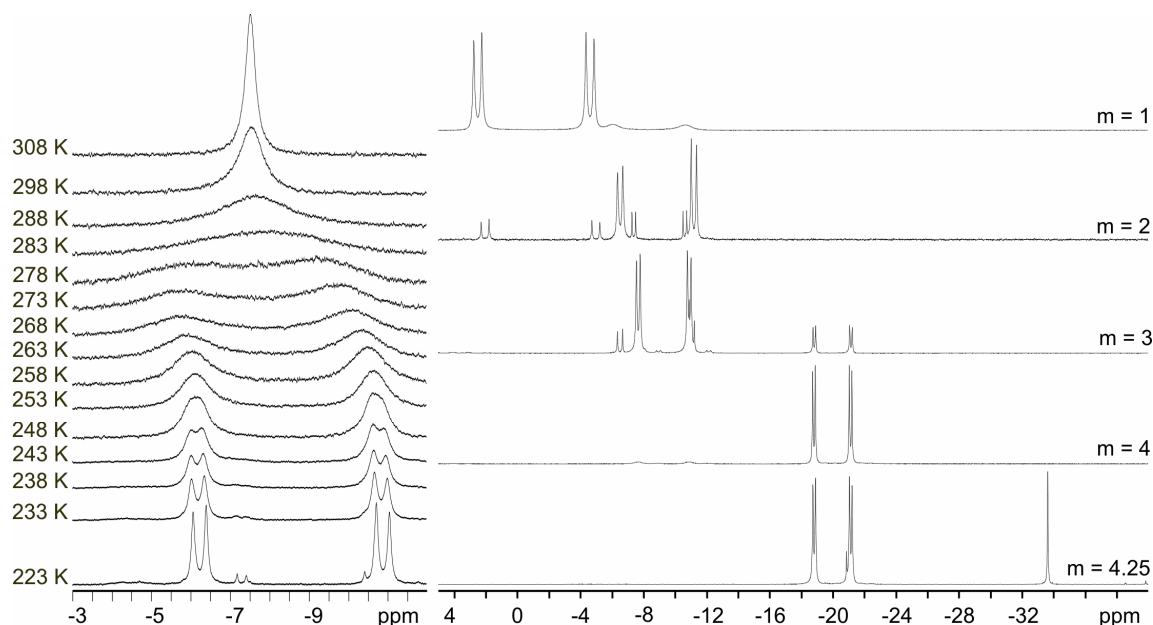


**Abbildung 02.** Schematische Darstellung der Festkörperstrukturen von Phosphan-Silber(I)-Carboxylaten. [26a]

Eine ähnliche Aggregatbildung wird auch in Lösung vermutet. Dies wurde durch osmotrische Molmassenbestimmung versucht nachzuweisen. Es konnte jedoch bisher nur für phosphankoordiniertes Silber(I)-Bromid eine Dimerbildung in Lösung gefunden werden. [27] Es zeigt sich, dass die Phosphan-Silber- und -Kupfer-Systeme in Lösung einer starken Dynamik unterworfen sind, wodurch mit der osmotrische Molmassenbestimmung sehr widersprüchliche Ergebnisse erhalten werden. [28]

Diese Dynamik wird auch in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet. [29] Aufgrund eines schnellen Austausches der Phosphanliganden können bei 298 K meist nur gemittelte

Signale beobachtet werden. Erst durch Absenken der Temperatur kann das für das Phosphan-Silber-System charakteristische Aufspaltungsmuster mit zwei sich überlagernden Dubletts für die Kopplung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns mit den beiden Silberisotopen  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$  erkannt werden.



**Abbildung 03.** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$  (links,  $m = 2$ ; rechts,  $m = 1 - 4.25$ ,  $T = 178\text{ K}$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . [30]

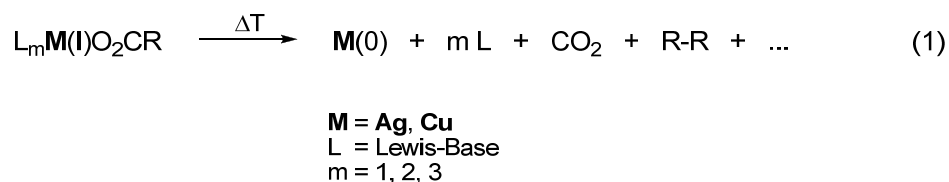
Phosphan-Kupferverbindungen zeigen bei tiefen Temperaturen keine Aufspaltung sondern durch das Quadrupolmoment der beiden Kupferkerne  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  bis zu 100 Hz breite Resonanzsignale. [31] Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass einfach und zweifach phosphankoordinierte Kupfer(I)-Verbindungen in Lösung meist dimer vorliegen. [29a] Außerdem koordinieren die Anionen viel stärker an das Kupfer als in vergleichbaren Silber(I)-Verbindungen, so dass vierfach phosphankoordinierte Kupfer(I)-Komplexe nur mit sehr schwach koordinierenden Anionen gebildet werden. [29a]

Neben den  $\beta$ -Diketonaten sind die Silber(I)- und Kupfer(I)-carboxylate die aussichtsreichsten Verbindungen zur Abscheidung dünner Silber- und Kupferschichten mittels CVD und Spin-coating. Dies beweist die Vielzahl an Verbindungen die bereits auf ihr Potential zum Einsatz in thermischen Abscheideprozessen untersucht wurden sind (Abb.04).

[L <sub>m</sub> MO <sub>2</sub> CR]			
L	m	M	R
Me <sub>3</sub> P, Et <sub>3</sub> P, <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> P, <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P, Ph <sub>3</sub> P, Bz <sub>3</sub> P, Cy <sub>3</sub> P, MePh <sub>2</sub> P, (MeO) <sub>3</sub> P, (EtO) <sub>3</sub> P, (PhO) <sub>3</sub> P, (Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> P, vtms, vtes, vtmos, MeCN, cod, tmeda	1 2 3	<b>Cu</b> <b>Ag</b>	H, CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> F, CHF <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> , C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> , C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub> , C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub> , CH=CHPh, C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
vtms = Vinyltrimethylsilan vtes = Vinyltriethylsilan vtmos = Vinyltrimethoxysilan		cod = 1,5-Cyclooctadien tmeda = N,N,N',N'-Tetraethylendiamin	

**Abbildung 04.** Auflistung ausgewählter Kupfer(I)- und Silber(I)-Carboxylate die für thermische Abscheidungen eingesetzt wurden. [18a-c, 20, 21b,c, 32]

Die Zersetzung der Carboxylate erfolgt dabei über eine Decarboxylierung mit anschließender Rekombination der radikalischen Reste R (Gleichung 1). [33] Dies ist ein Vorteil, da das Metall durch die Decarboxylierung reduziert wird und kein weiteres Reduktionsmittel zugegeben werden muss.



## 2.3 Abscheideverfahren

Die Abscheidung dünner Schichten kann mit einer Vielzahl verschiedenster Technologien erfolgen, wie zum Beispiel durch Spin- und Dip-Coating, PVD- bzw. CVD-Verfahren, elektrolytisch oder durch „Electroless Plating“, um nur einige zu nennen. Die Wahl des Verfahrens erfolgt dabei meist nach der Anforderung an die zu erzeugende Schicht, den Eigenschaften von Precursoren und Substrat sowie den Kosten. [1a,b] Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit verwendeten Abscheideverfahren kurz erläutert werden.

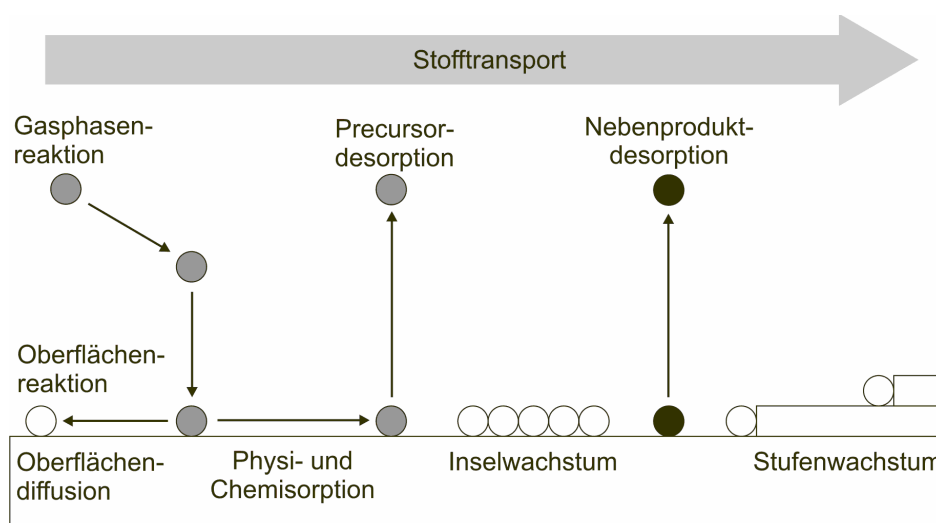


### Spin- und Dip-Coating

Zwei wichtige, weil kostengünstige Verfahren stellen das Dip- bzw. das Spin-Coating dar. Das Grundprinzip dabei ist das Aufbringen des gelösten Filmmaterials oder eines Precursors auf ein Substrat. Dies geschieht bei den zwei Verfahren auf unterschiedliche Weise. Beim Dip-Coating wird das Substrat in die Precursor-Lösung eingetaucht und nach dem Herausziehen verdunstet das Lösungsmittel, wodurch man einen Film erhält. Beim Spin-Coating wird die Precursor-Lösung auf die Mitte eines sich drehenden Substrates getropft und durch die Zentrifugalkraft verteilt sich die Lösung über die Oberfläche. Je nachdem, ob benötigt oder nicht, können bei beiden Techniken noch weitere Aufarbeitungsschritte folgen. Im Falle der Phosphan-Silber(I)- bzw. Kupfer(I)-Carboxylate muss zum Beispiel der aufgebraute Komplex thermisch zersetzt werden, um einen Metallfilm zu erhalten.

### CVD

Die chemische Gasphasenabscheidung oder CVD ist ein Beschichtungsverfahren bei dem über die Gasphase transportierte Komponenten an einer Oberfläche zu dem beschichtenden Material reagieren. Die CVD ist eine der wichtigsten Methoden zur Darstellung dünner Schichten und durch sie ist eine Vielfalt an verschiedenen Materialien abscheidbar. [1] Jeder chemischen Gasphasenabscheidung liegen dabei dieselben Fundamentalprozesse zu Grunde, die in Abbildung 05 schematisch dargestellt sind.



**Abbildung 05.** Schematische Darstellung der CVD-Fundamentalprozesse. [3]

---

Der CVD-Prozess kann je nach Prozessführung, verwendeten Precursoren oder deren Zuführungssystemen sowie der Art des Einbringens der Reaktionsenthalpie in mehrere Unterkategorien unterteilt werden. [1] So kann CVD-Abscheidungen in denen Silber(I)- und Kupfer(I)-Carboxylate eingesetzt werden zu den MOCVD-Prozessen (Metal-Organic-*CVD*) gezählt werden.

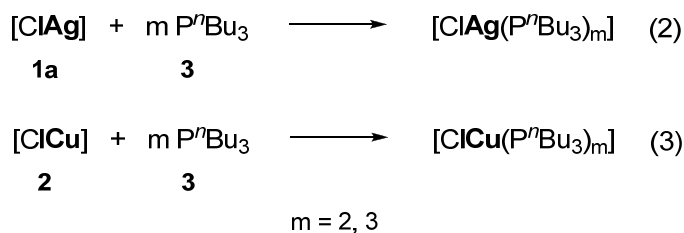
## 3. Theoretischer Teil

### 3.1 Thiocarboxylate

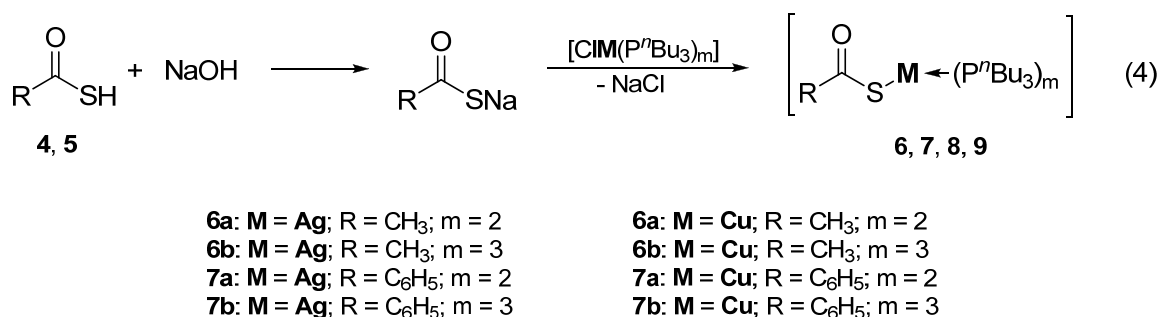
Thiocarboxylate bieten Metallkationen zwei unterschiedliche Koordinationstellen. Zum Einen den Sauerstoff, wodurch sich die Eigenschaften der entstehenden Verbindung die denen der Carboxylate ähneln sollte, zum Anderen den Schwefel, durch dessen Koordination die Eigenschaften der gebildeten Komplexe verändert werden sollte. Phosphankoordinierte Silber(I)- und Kupfer(I)-Acetate sind potentielle CVD-Precursoren zur Abscheidung von dünnen Metallschichten, [18c, 26a, 32a,b,c,f] zur Frage steht, wie verändert die Substitution eines Sauerstoffatoms durch Schwefel die Flüchtigkeit der gebildeten Komplexe und die chemische Zusammensetzung der damit abscheidbaren Schichten. Im Allgemeinen ist die thermische Zersetzung bei dieser Verbindungsklasse interessant, da unterschiedliche Mechanismen denkbar sind.

#### 3.1.1 Synthese

Bei der Darstellung wurde darauf verzichtet, die reinen Silber(I)- und Kupfer(I)-thiocarboxylate zu isolieren, stattdessen wurden Silber(I)-chlorid (**1a**) bzw. Kupfer(I)-chlorid (**2**) mit Tri-*n*-butylphosphan (**3**) in den jeweiligen stöchiometrischen Verhältnissen umgesetzt (Reaktionsgleichung 2 und 3), wodurch in organischen Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan, Diethylether, Tetrahydrofuran und Dichloromethan gut lösliche Komplexe entstehen. Hier ist auf die Stöchiometrie zu achten, da überschüssiges Phosphan nicht abgetrennt werden kann.



Diese werden dann mit den zuvor in Wasser gelösten, und in Natriumsalze umgesetzte, Thiocarbonsäuren zusammengegeben und mindestens zwei Stunden gerührt um die Phasen gut zu durchmischen. Als Thiocarbonsäuren wurden dabei Thioessigsäure (**4**) und Thiobenzoessäure (**5**) eingesetzt, die mit Natriumhydroxid deprotoniert wurden. Thioessigsäure löst sich gut in Wasser, während Thiobenzoessäure sich erst nach längerem Rühren löst. Ein größerer Überschuss an Base ist zu vermeiden, da sonst die Metallsalze zum jeweiligen Metalloxid reagieren. Auf diese Weise sind eine Vielzahl verschiedener phosphankoordinierter Silber(I)- und Kupfer(I)-Thiocarboxylate zugänglich (Reaktionsgleichung 4).



Den Reaktionsverlauf erkennt man an der Verfärbung der organischen Phase. Diese färbt sich im Falle der Thioessigsäure für Komplexe mit zwei Phosphanen meist rot, während sie sich bei Komplexen mit drei Phosphaneinheiten eine schwache Braunfärbung einstellt. Die Thiobenzoatkomplexe zeigen hingegen alle eine leuchtend gelbe Farbe.

### 3.1.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der phosphankoordinierter Silber(I)- und Kupfer(I)-Thiocarboxylate erfolgte über die Elementaranalyse, sowie durch IR- und <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- sowie <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR spektroskopische Untersuchungen. Außerdem wurden an ausgewählten Verbindungen thermogravimetrische Analysen durchgeführt.

#### IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **6** – **9** erkennt man neben den Banden für aliphatische Kohlenwasserstoffe, die hauptsächlich vom Tri-*n*-butylphosphan herrühren, auch die Banden die dem Thiocarboxylat zugeordnet werden können. Diese bestehen aus

der CO- ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ) und der CS-Valenzschwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{CS}}$ ), dabei lässt die Lage der beiden Banden die eine Einordnung in verschiedene Bindungsmodi zu. Das Metall kann hierbei am Sauerstoff, am Schwefel, verbrückend oder bidentat an beiden gebunden sein. Referenz 11 bietet eine Möglichkeit der Einteilung durch den Vergleich der Lage der CO- und CS-Valenzbanden mit denen des Natriumsalzes der entsprechenden Thiocarbonsäure. Bei den Verbindungen **6** – **9** kommt es, im Vergleich zu den Natriumsalzen der Säuren, zu einer Verschiebung der CO-Bande um  $50\text{ cm}^{-1}$  nach höheren und der CS-Bande um  $25\text{ cm}^{-1}$  zu tieferen Wellenzahlen. Nach Referenz 11 ist somit von einer Koordination des Metalls hauptsächlich über den Schwefel auszugehen.

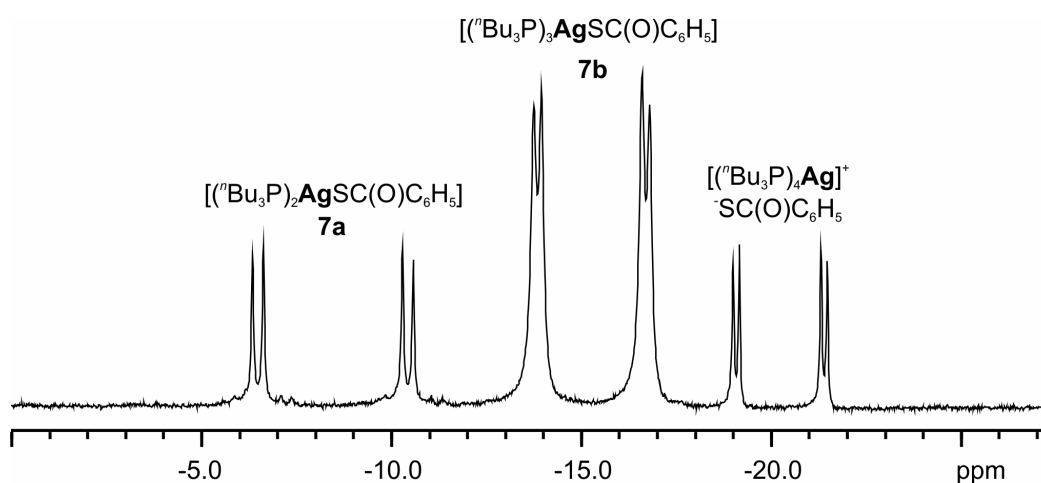
### NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **6** – **9** werden dominiert durch die Signale des Tri-*n*-butylphosphans, zum Einen das Triplett bei 0.85 (CH<sub>3</sub>) und zum Anderen das Multiplett zwischen 1.25 – 1.65 ppm (CH<sub>2</sub>). Die Signale des Säurerestes sind bei den Thiobenzoatverbindungen **7** und **9** zwischen 7.2 und 8.2 ppm zu finden und zeigen das typische Kopplungsmuster eines monosubstituierten Aromaten. Bei den Thioacetaten **6** und **8** erkennt man hingegen für die Methylgruppe ein Singulett zwischen 2.41 – 2.43 ppm. Im Vergleich mit **4** (2.37 ppm) sind diese Signale geringfügig tieffeldverschoben.

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **6** – **9** zeigen wie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die charakteristischen Signale für koordiniertes  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ , in Form dreier Dubletts für die Methylenkohlenstoffe, mit Ausnahme von **7a**, bei der diese Signale als breites Signal erscheinen, und für die Methylgruppen ein Singulett. Die Aufspaltungen resultieren aus einer Kohlenstoff-Phosphor Kopplung. Für **6** und **8** erkennt man weiter die Methylgruppe bei rund 37 ppm und den Carbonylkohlenstoff bei 210 (**6**) und 208 ppm (**8**). Für **7** und **9** erkennt man stattdessen die Signale eines monosubstituierten Aromaten zwischen 127 und 128 ppm sowie die Carbonylgruppe bei 205 ppm.

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **6** – **9**, die bei 298 K in  $\text{CDCl}_3$  gemessen wurden, erkennt man lediglich Singulets, da aufgrund eines schnellen Austauschs der Phosphanliganden sowohl die chemische Verschiebung einzelner Spezies als auch die Aufspaltungsmuster zu einem Signal gemittelt werden. Dabei gibt die Lage des Signals ein Indiz auf die Anzahl der koordinierten Phosphane. So erkennt man für die Silberspezies bei zwei koordinierten Phosphanen Verschiebungen von -8.2 (**6a**) und 8.1 (**7a**), sowie bei

drei Phosphanliganden von -15.1 (**6b**) und -14.9 ppm (**7b**). Bei den äquivalenten Kupferverbindungen finden sich Signale bei -18.8 (**8a**), -19.4 (**9a**), -21.3 (**8b**) und -21.9 ppm (**9b**). Um einzelne Verbindungen voneinander unterscheiden zu können und deren Verschiebung und Kopplungsmuster aufzuklären, ist es notwendig durch Abkühlung der Probe die Austauschgeschwindigkeit unterhalb der NMR-Zeitskala abzusenken. Besonders für die Silberverbindungen ist dies von Interesse, da sowohl der  $^{31}\text{P}$ -Kern als auch die beiden Silberisotope  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$  eine Kernspinquantenzahl von  $\frac{1}{2}$  aufweisen. Man erhält dadurch pro vorliegender Spezies zwei Dubletts gleicher Verschiebung, deren unterschiedliche Intensitäten von den natürlichen Häufigkeiten der Isotope ( $^{107}\text{Ag}$  /  $^{109}\text{Ag}$ : 51.839 % / 48.161 %) [29d, 40] herrührt. In Abbildung 06 ist ein Ausschnitt aus einem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7b** bei 178 K abgebildet. Man erkennt deutlich, dass zusätzlich zu **7b** noch zwei weitere Spezies in Lösung vorliegen. Diese rühren von der Austauschreaktion der Phosphanliganden her. So bildet sich **7a** durch Abspaltung eines Phosphans von **7b**, welches an ein weiteres Molekül **7b** koordiniert und den Komplex  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_4\text{Ag}](\text{SC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)$  bildet.



**Abbildung 06.** Ausschnitt aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101.2 MHz) von **7b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 178 K.

Während sowohl die Verschiebung als auch die  $^1J_{\text{PAg}}$ -Kopplungen von **7a** und **7b** sich von denen der äquivalenten Silber(I)-Acetate [30] deutlich unterscheiden, zeigt das Thiobenzoat, wie erwartet, keinen Einfluss mehr auf das vierfach phosphankoordinierte Silber(I)-ion ( $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_4\text{Ag}]^+$ ). Das Resonanzsignal für **7b** ist im Vergleich mit dem von  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_3\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$  um 6.0 ppm hochfeldverschoben und die  $^1J_{\text{PAg}}$ -Kopplungskonstanten sind 37 Hz kleiner. Dies deutet auf eine direkte Schwefel-Silberbindung hin.

**TG / DSC**

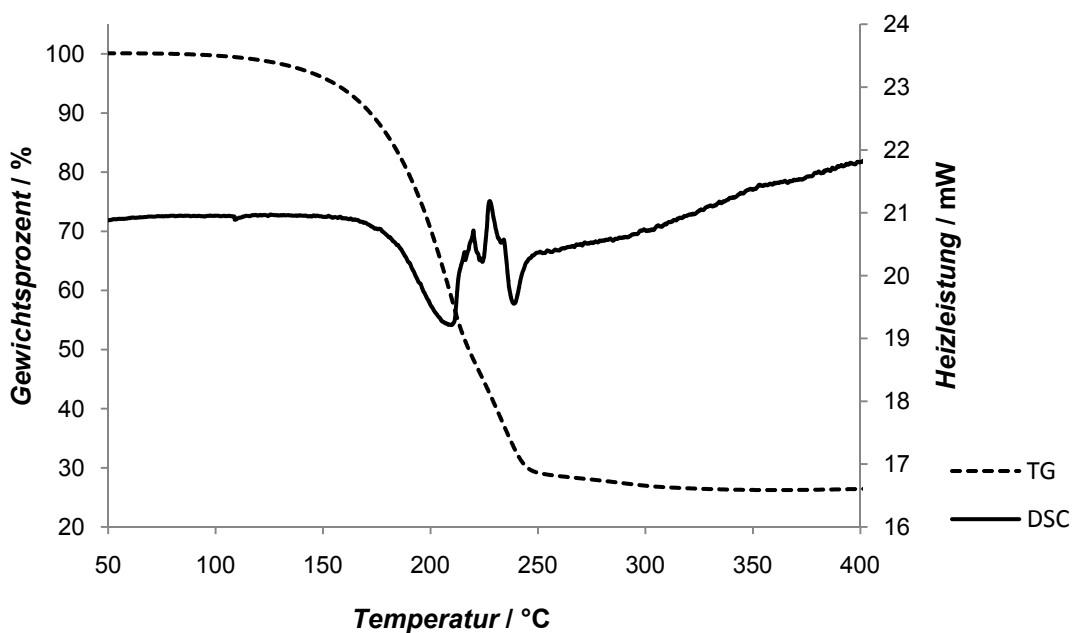
Von den Verbindungen **6**, **8a** sowie **9a** wurde das thermische Verhalten mittels TG- (Thermo Gravimetry) und DSC- (Differential Scanning Calorimetry) Untersuchungen bestimmt. Die TG-Untersuchungen zeigen für die vier analysierten Verbindungen einstufige Zersetzungsprozesse. Die Zersetzungen beginnen für die Silberkomplexe bei etwas unter 100 und enden bei ca. 250 °C. Die Kupferspezies zersetzen sich zwischen 105 und 315 °C. Die Massenverluste, die dabei zu verzeichnen sind, liegen deutlich unter denen, die für die Zersetzung zu den elementaren Metallen berechnet wurden. Diese deuten darauf hin, dass die jeweiligen Metallsulfide gebildet wurden, wobei auch die dafür berechneten Werte abweichen (Tab. 01).

**Tabelle 01.** Auflistung der Zersetzungstemperaturen und der ermittelten sowie der theoretischen Massenverluste von **6**, **8a** und **9a**.

Verb.	$\vartheta_i$ / °C <sup>a)</sup>	$\vartheta_f$ / °C <sup>b)</sup>	$\Delta m_{\text{exp}}$ / %	$\Delta m_{\text{th,M}}$ / % <sup>c)</sup>	$\Delta m_{\text{th,M}_x\text{S}}$ / % <sup>d)</sup>
<b>6a</b>	91.8	248.0	73.7	81.6	78.9 (Ag <sub>2</sub> S)
<b>6b</b>	85.3	253.4	80.1	86.3	84.3 (Ag <sub>2</sub> S)
<b>8a</b>	131.5	270.2	80.2	88.3	85.4 (Cu <sub>2</sub> S)/ 82.4(CuS)
<b>9a</b>	105.5	316.1	87.2	89.5	86.8 (Cu <sub>2</sub> S)/ 84.2(CuS)

a) Anfangstemperatur. b) Endtemperatur. c) berechneter Masseverlust für die Bildung von M. d) berechneter Masseverlust für die Bildung von M<sub>x</sub>S.

Die DSC-Untersuchung zeigt für die Verbindungen **6**, **8a** sowie **9a** zuerst den Beginn eines breiten exothermen Prozesses, der aber von einem endothermen Prozess überlagert wird. Die Auswertung der einzelnen Enthalpien ist daher nicht möglich. Man kann aber daraus schließen, dass sich beim Erhitzen zuerst die Thiocarboxylate zu zersetzen beginnen und danach das P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> endotherm abgespalten wird. Zur Veranschaulichung wurde in Abbildung 07 das Thermogramm und die Wärmestromdifferenzkurve von **6a** abgebildet, aber auch die Verbindungen **6b**, **8a** und **9a** zeigten dieses Verhalten.



**Abbildung 07.** Thermogramm und Wärmestromdifferenzkurve von **6a** (Heizrate, 8 °C/min; N<sub>2</sub>-Volumenstrom, 20 L/h).

### 3.1.3 Abscheidung

#### CVD-Abscheidungen

Die Verbindungen **6a**, **6b** und **8a** wurden auf ihre Eignung zur Abscheidung von Metall- bzw. Metallsulfidschichten untersucht. Dazu kam ein horizontaler Heißwandreaktor [34] zum Einsatz (siehe Abschnitt 4.1.9). Die Abscheidungsbedingungen sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

**Tabelle 02.** Bedingungen der CVD-Versuche mit den Verbindungen **6a**, **6b** und **8a**.

Verb.	$\vartheta_{\text{Substrat}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Precursor}} / ^\circ\text{C}$	$p / \text{mbar}$	Trägergas	$Q / \text{sccm}$	$t / \text{min}$
<b>6a</b>	250	106	$3.0 \cdot 10^{-1}$	N <sub>2</sub>	18	190
<b>6b</b>	250	111	$1.5 \cdot 10^{-1}$	N <sub>2</sub>	18	160
<b>8a</b>	250	127	$4.4 \cdot 10^{-1}$	N <sub>2</sub>	18	165

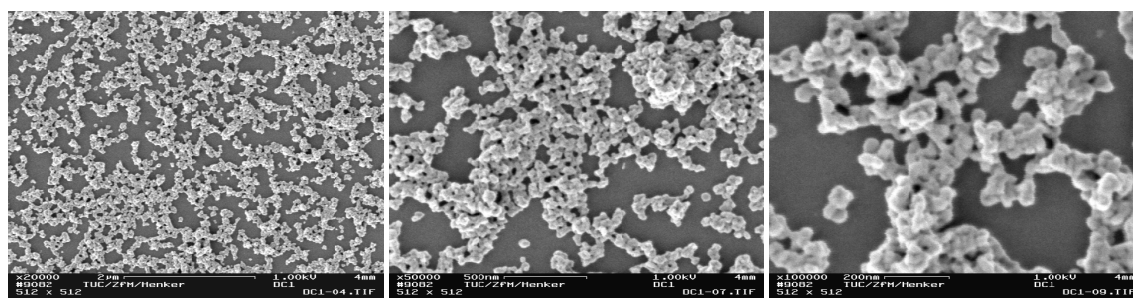
Es kam jedoch nicht zu einer Abscheidung von Metall oder Metallsulfid im Reaktor, sondern vielmehr zu einer thermischen Zersetzung der Verbindungen im Vorratsgefäß. Der dort zu erkennende tiefschwarze Feststoff lässt auf die Bildung von Metallsulfiden



schließen. Die untersuchten Verbindungen besitzen einen zu geringen Dampfdruck, um in dem uns zur Verfügung stehenden Reaktor erfolgreich über ein CVD-Verfahren abgeschieden werden zu können.

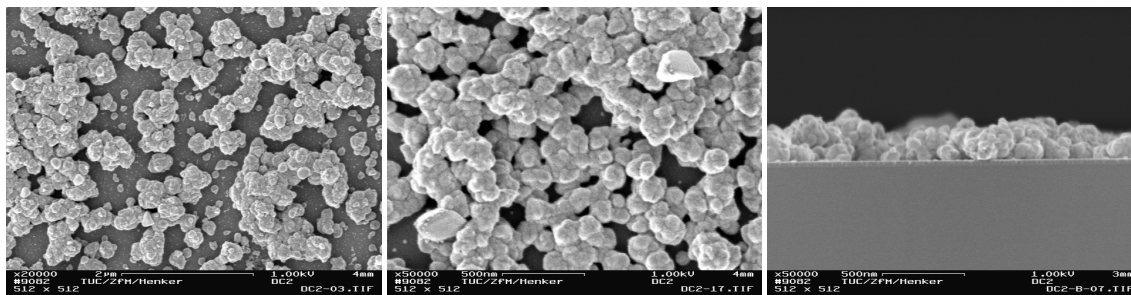
### Dip-Coating

Da sich die untersuchten Verbindungen durch eine geringe Flüchtigkeit auszeichnen sind sie potentielle Precursoren für Spin- oder Dip-Coating Prozesse. Als einfachstes Verfahren wurde das Dip-Coating gewählt, um die Eigenschaften der mit dieser Verbindungsklasse abscheidbaren Schichten zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde jeweils eine etwa 0.02 M Lösung von **9a** und **8a** in Toluol hergestellt, in die das Substrat, einen mit 40 nm PVD Titannitrid beschichteter Silizium-Wafer, getaucht wurde. Danach wurde die Probe im Argonstrom getrocknet und auf 250 °C erhitzt, wobei sich in beiden Fällen die Oberfläche sichtbar schwarz färbte. Nachfolgend abgebildet sind die Ergebnisse der Raster-Elektronen-mikroskopischen Untersuchungen (REM) der mit **9a** (Abb. 08) und **8a** (Abb. 09) erzeugten Schichten.



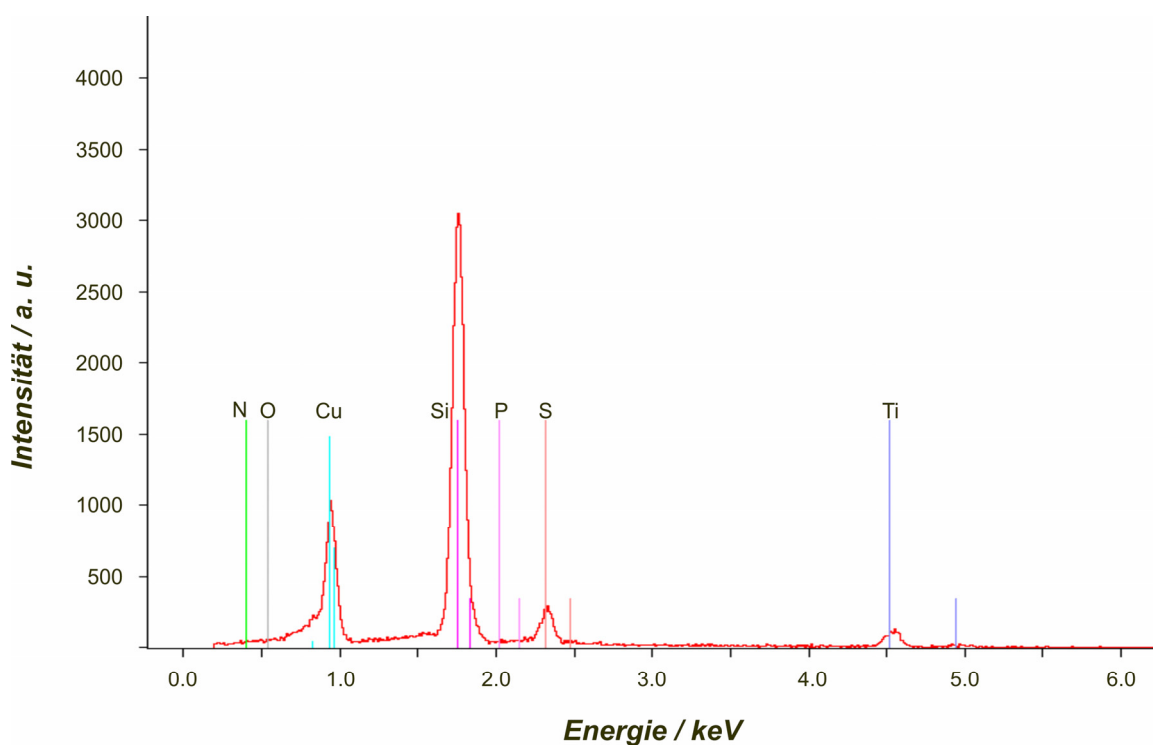
**Abbildung 08.** REM-Aufnahmen (Vergrößerung 20000fach (links), 50000fach (Mitte), 100000fach (rechts)) der mit Verbindung **9a** durch Dip-Coating erzeugten Schicht.

Aus beiden Abbildungen ist ersichtlich, dass das Substrat nicht vollständig bedeckt ist, was sich auch in den entsprechenden EDX-Untersuchungen zeigt. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Bedeckung bei der mit **8a** erzeugten Schicht größer ist. Durch die Vermessung der Bruchkante konnte für diese Schicht eine Dicke von durchschnittlich 200 nm ermittelt werden.



**Abbildung 09.** REM- Aufnahmen (Vergrößerung 20000fach (links), 50000fach (Mitte), 50000fach Bruchkante (rechts)) der mit Verbindung **8a** durch Dip-Coating erzeugten Schicht.

Die EDX-Untersuchungen zeigen für beide Abscheidungen neben den Signalen die dem Substrat zugeordnet werden können (Silizium, Stickstoff, Titan) eindeutige größere Mengen Kupfer, sowie Schwefel, Sauerstoff und Spuren von Phosphor (Abb. 10).



**Abbildung 10.** EDX-Spektrum der mit **8a** erzeugten Schicht (Si, 38.4 %; Cu, 37.9 %; N, 7.2 %; Ti, 7.0 %; S, 5.5 %; O, 3.3 %; P, 0.7 %).

Nach Abzug der vom Substrat stammenden Signale ergeben sich für die gebildete Schicht Prozentanteile von 80.0 % Kupfer, 11.6 % Schwefel und 7.0 % Sauerstoff. Dies entspricht weder reinem Kupfersulfid noch -oxid, sondern  $\text{Cu}_{1.7}\text{S}_{0.5}\text{O}_{0.59}$ . Die EDX-Daten weisen

somit darauf hin, dass mit Verbindung **8a** ein etwa 1:1 Gemisch aus Kupfersulfid und Kupferoxid erzeugt werden kann, wobei die Stöchiometrie auf die Modifikation des  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  deutet. Interessant ist dabei die Stöchiometrie, da Schwefel und Sauerstoff nach der Zersetzung zu etwa gleichen Teilen vorhanden sind. Es zeigt sich also, dass ein der Decarboxylierung äquivalenter Zerfall, der bei den Carboxylaten zur Reduzierung des Metalls führt, bei den hier untersuchten phosphankoordinierten Thiocarboxylaten nicht stattfindet.

Um weitere Informationen über die erzeugte Schicht zu erhalten wurde die Probe zusätzlich einer XPS-Analyse unterzogen. Dies fand an der TU-Dresden am Institut für Halbleiter und Mikrosystemtechnik statt. Aus den XPS-Untersuchungen kann entnommen werden, dass mit großer Wahrscheinlichkeit sowohl Schwefel als auch Sauerstoff am Kupfer gebunden sind. Beim Sauerstoff ist jedoch mehr als ein Bindungsmodus zu erkennen, bei einem handelt es sich wahrscheinlich um Kupferoxid und beim zweiten um eine oberflächliche Kontamination, vermutlich adsorbiertes Kohlenstoffdioxid. Auch die XPS-Analyse deutet also auf eine Mischung aus Kupfer(I)-Sulfid und -Oxid.

## 3.2 Ungesättigte Carboxylate

Durch den Einsatz ungesättigter Silber(I)- und Kupfer(I)-Carboxylate sollen zum Einen die gebildeten Komplexe durch  $\eta^2$ -Koordination der Doppelbindung zusätzlich stabilisiert werden und zum Anderen die Molmasse der Verbindungen, durch den Ersatz von Phosphan- durch Alken-Liganden, möglichst klein gehalten werden. Durch die schrittweise Addition von Lewis-Basen, wie zum Beispiel Tri-*n*-butylphosphan, kann zwar die polymere Struktur der Gruppe 11–Carboxylate zunehmend aufgebrochen werden, jedoch erhöht sich im konkreten Beispiel die Molmasse des gebildeten Komplexes jeweils um 202.32 g/mol. Bei einer intramolekularen Koordination könnte so ein Phosphanligand eingespart und die molare Masse des Komplexes verringert werden.

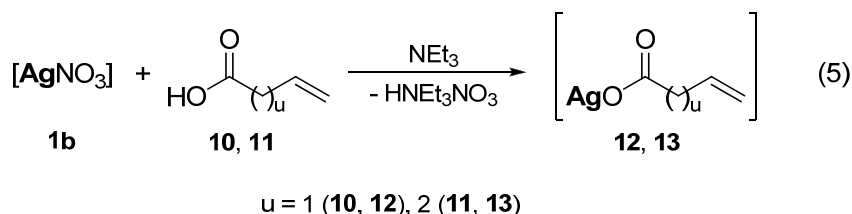
### 3.2.1 Synthese

Bei der Darstellung der phosphankoordinierten ungesättigten Carboxylate wurden für die jeweiligen Silber(I)- und Kupfer(I)-Verbindungen unterschiedliche Syntheserouten

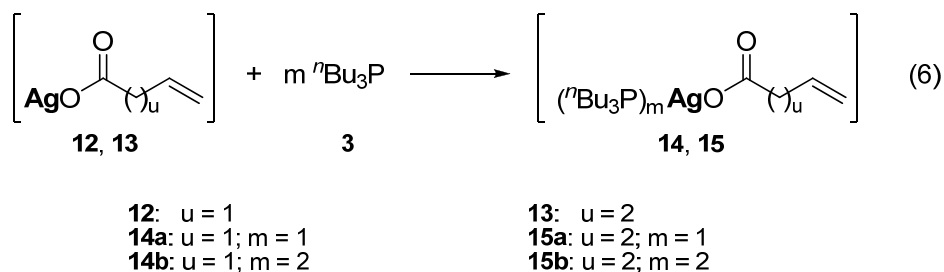
gewählt. Dies beruht hauptsächlich auf der unterschiedlichen Stabilität der Metall-carboxylate.

### Silber(I)-Carboxylate

Zur Darstellung der Silberverbindungen wurde in einem ersten Schritt die Silbercarboxylate (**12**, **13**) ausgehend von Silbernitrat (**1b**) dargestellt. Dabei löst man **1b** in möglichst wenig Acetonitril, und gibt die entsprechende ungesättigte, mit Triethylamin deprotonierte Carbonsäure, gelöst in Ethanol zu (Reaktionsgleichung 5). Als Carbonsäuren dienten 3-Butensäure (**10**) und 4-Pentensäure (**11**). Die erhaltenen Produkte dieser Reaktion sind nicht oder sehr wenig in organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser löslich, was mit einer hoch polymeren Festkörperstruktur zu erklären ist.



In einem weiteren Reaktionsschritt kann die polymere Struktur durch Zugabe von stark Lewis-basischen Liganden, wie zum Beispiel Tri-*n*-butylphosphan (**3**), aufgebrochen werden (Reaktionsgleichung 6). Dadurch entstehen in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Öle, die unter Lichtausschluss gelagert werden, da es sonst zu Zersetzungsreaktionen kommt.

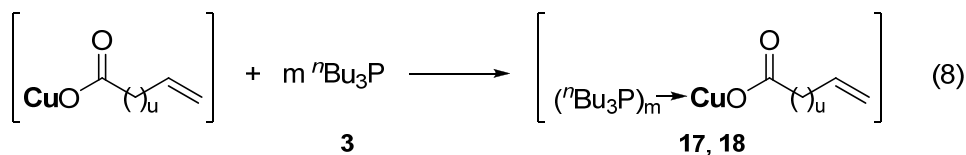
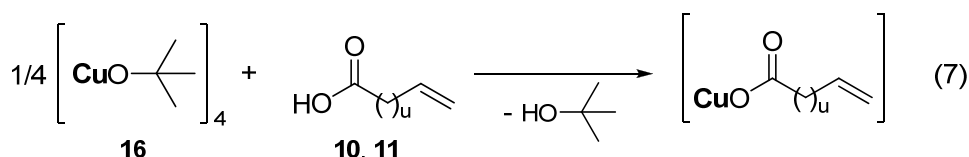


### Kupfer(I)-Carboxylate

Die ungesättigten Kupfer(I)-Carboxylate werden nicht mit derselben Methode dargestellt wie die analogen Silberverbindungen, auch die in Abschnitt 3.1.1 verwendete Synthesestrategie führte für diese Verbindungsklasse nicht zum Erfolg. Die Gründe dafür liegen

zum Einen in der geringen Stabilität der Kupfer(I)-Verbindungen, die zu Disproportionierungsreaktionen neigen, zum Anderen darin, dass die Reaktionen scheinbar nicht vollständig verlaufen.

Aufgrund dessen erfolgte die Darstellung ausgehend von Kupfer(I)-*tert*-butanolat (**16**). Dieses ist ebenfalls sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und wurde deshalb frisch sublimiert, in THF gelöst und mit den entsprechenden Carbonsäuren **10** und **11** umgesetzt. Die jeweiligen Kupfer(I)-Carboxylate fallen umgehend als farblose Feststoffe aus, färben sich jedoch sehr schnell hellblau, was auf die Bildung der Kupfer(II)-Verbindung hindeutet. Deshalb wurden die reinen Kupfer(I)-Carboxylate nicht isoliert, sondern sofort mit den entsprechenden Mengen an Tri-*n*-butylphosphan (**3**) umgesetzt (Reaktionsgleichungen 7 und 8). Man erhält farblose wachsartige Verbindungen, die unter Schutzgas mehrere Monate unzersetzt aufbewahrt werden können.



**10:**  $u = 1$   
**17a:**  $u = 1; m = 1$   
**17b:**  $u = 1; m = 2$

**11:**  $u = 2$   
**18a:**  $u = 2; m = 1$   
**18b:**  $u = 2; m = 2$

### 3.2.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch Elementaranalysen, Infrarot- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, mit Ausnahme der Silber(I)-Carboxylate (**12**, **13**), die durch ihre sehr geringe Löslichkeit der NMR-spektroskopischen Untersuchung nicht zugänglich sind. Zusätzlich wurden die Verbindungen noch thermogravimetrisch, sowie differenzkalorimetrisch untersucht.

#### IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **12** – **15** sowie **17** und **18** sind sowohl die charakteristischen Banden für die Carbonylgruppe als auch die für die endständige

Doppelbindung erkennbar. Für Zweitere lassen sich vier schwache Banden identifizieren, die asymmetrische CH<sub>2</sub>-Valenzschwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{CH}_2,\text{as}}$ ), die C=C Valenzschwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ ) sowie die =CH Kippschwingungen ( $\gamma_{\text{CH}}$  / trans-Kippschwingungen) und die =CH<sub>2</sub> Kippschwingungen ( $\gamma_{\text{CH}_2}$ ) (Tabelle 03). Als charakteristisch gilt dabei die C=C Valenzschwingung die bei einer Koordination der Doppelbindung an ein Metall von 1640 zu etwa 1500 cm<sup>-1</sup> verschoben werden sollte. [35] Jedoch werden in diesem Bereich kleinere Banden durch die viel stärkere Carbonylbande verdeckt. Die IR-Spektren lassen somit keine zweifelsfreie Aussage zu ob eine Koordination der Doppelbindung an das Metall erfolgt.

**Tabelle 03.** Charakteristische Banden der Doppelbindungen von **10** – **15** sowie **17, 18**.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{CH}_2,\text{as}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$	$\gamma_{\text{CH}}$	$\gamma_{\text{CH}_2}$
<b>10</b>	3086	1642	993	925
<b>12</b>	3082	1639	998	915
<b>14a</b>	3074	1639	996	905
<b>14b</b>	3074	1639	995	906
<b>17a</b>	3075	verdeckt	996	911
<b>17b</b>	3078	1639	1004	911
<b>11</b>	3081	1643	996	916
<b>13</b>	3081	1644	1000	913
<b>15a</b>	3075	1638	1000	907
<b>15b</b>	3073	1638	1002	904
<b>18a</b>	3076	verdeckt	1000	909
<b>18b</b>	3079	1642	1002	910

In den IR-Spektren von **14**, **15** und **17**, **18** erkennt man das Phosphan an sehr stark ausgeprägten CH Valenzschwingungen zwischen 2955 und 2870 cm<sup>-1</sup>. Als sehr charakteristisch sind außerdem die Banden der CO-Valenzschwingung anzusehen. Besonders die Differenz  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  zwischen der asymmetrischen (zwischen 1560 – 1730 cm<sup>-1</sup>) und der symmetrischen (zwischen 1370-1470 cm<sup>-1</sup>) Valenzschwingung lässt eine Einteilung in verschiedene Bindungsmodi zu. [36] Aus Tabelle 04 ist zu erkennen, dass die

Silbercarboxylate verbrückend koordiniert sind während in den entsprechenden Kupferverbindungen das Carboxylat monodentat bindet.

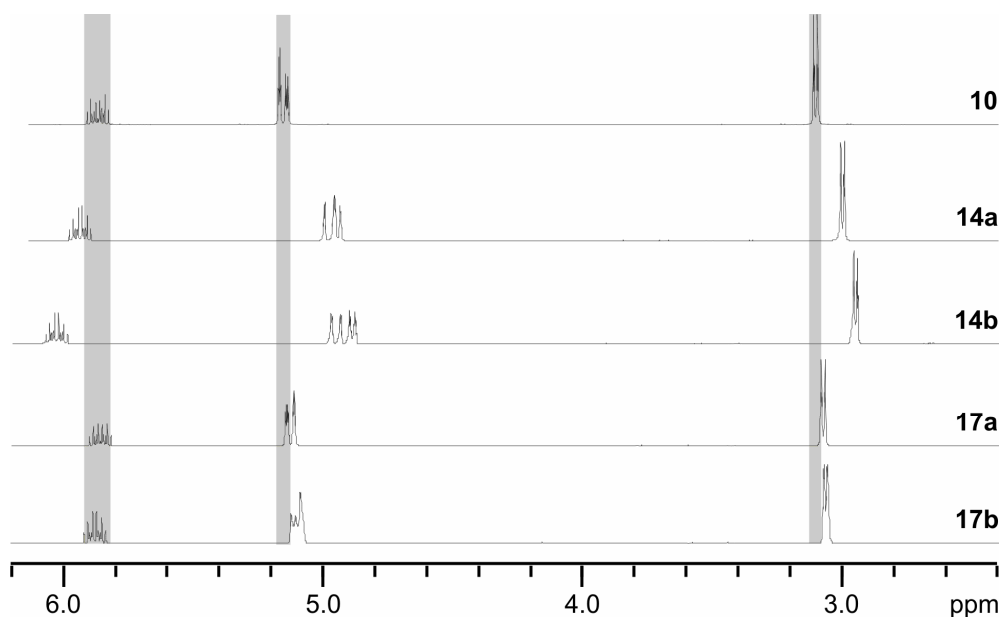
**Tabelle 04.** Zuordnung der Bindungsmodi der Carboxylate aufgrund der Differenz der CO-Valenzschwingungen. <sup>a)</sup>

Verb.	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	Bindungsmodus	Verb.	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	Bindungsmodus
<b>12</b>	185	verbrückend	<b>13</b>	152	verbrückend
<b>14a</b>	186	verbrückend	<b>15a</b>	164	verbrückend
<b>14b</b>	177	verbrückend	<b>15b</b>	176	verbrückend
<b>17a</b>	220	monodentat	<b>18a</b>	209	monodentat
<b>17b</b>	251	monodentat	<b>18b</b>	265	monodentat

a) Einteilung in Bindungsmodi nach Ref. [36]

### NMR-Spektroskopie

Wie bereits erwähnt, konnten wegen ihrer geringen Löslichkeit von **12** und **13** keine NMR-Spektren erhalten werden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **14**, **15**, **17** und **18** weisen die erwarteten Signale sowohl des Phosphanbausteins, als auch der Säuren auf. Von  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  rührt das Triplett bei 0.9 ( $\text{CH}_3$ ) als auch das Multiplett zwischen 1.3 – 1.7 ppm ( $\text{CH}_2$ ) her. Das Multiplett ist im Vergleich zum unkoordinierten Phosphan verbreitert. Für die Butenoate **14** und **17** erkennt man ein Dublett-von-Pseudotripletts bei 3.0 ( $\text{CH}_2$ ) und zwei Multipletts zwischen 5.0 – 5.2 ( $=\text{CH}$ ) und 5.9 – 6.1 ppm ( $=\text{CH}_2$ ) (Abb. 11). Die Pentenoate **15** und **18** zeigen ein ähnliches Muster, jedoch sind die Signale für die Methylenheiten als Multiplett zwischen 2.2 – 2.6 ppm zu erkennen. Die Signale zeigen, besonders für die Silberkomplexe, eine deutliche Verschiebungsänderung bzw. für die Kupferverbindungen eine Signalverbreiterung (Abb. 11). Beides deutet auf eine Koordination der Doppelbindung an die jeweiligen Metalle hin. Die Signale der endständigen, sowie der Methylen-Protonen zeigen beide eine Verschiebungsänderung zu höherem Feld, während das einzelne Proton an der Doppelbindung einen Tieffeldshift zeigt.



**Abbildung 11.** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (500.3 MHz) von **10**, **14** und **17** in  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K.

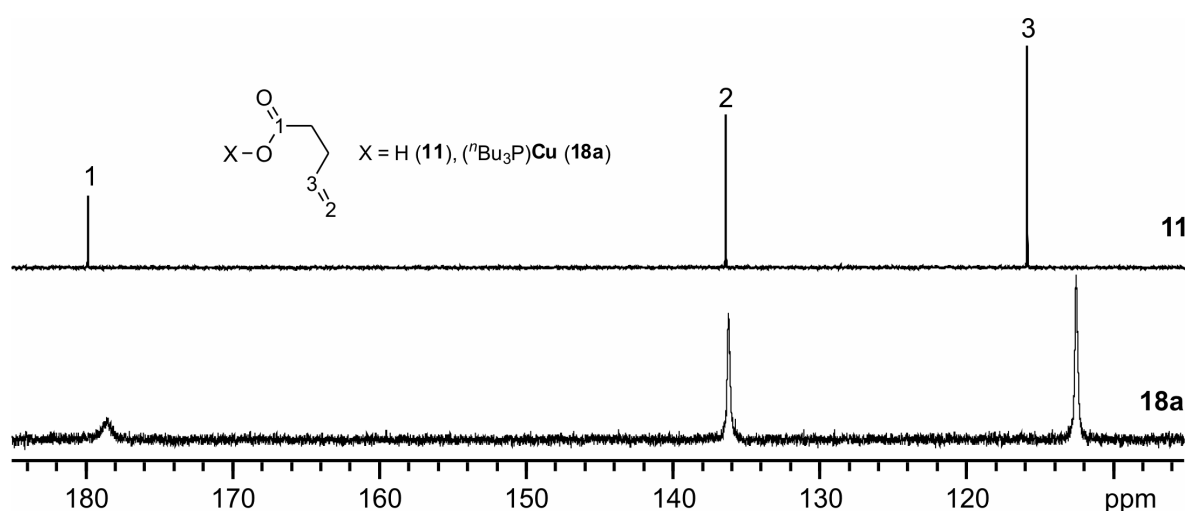
Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **14**, **15**, **17** und **18** zeigen wie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die charakteristischen Signale für koordiniertes  $\text{P}''\text{Bu}_3$ . Diese weisen, abhängig vom Metall und der Menge an Phosphan im Komplex, Änderungen in der Verschiebung sowie der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten auf. Der Einfluss der Koordination nimmt wie erwartet mit der Entfernung zur Metall-Phosphor-Bindung ab. Die Carbonyl-Kohlenstoffatome zeigen geringfügige Änderungen der chemischen Verschiebung (Tab. 05). Zusätzlich erkennt man einen Einfluss der Koordination auf die Kohlenstoffe der Doppelbindung. Hier kommt es ebenfalls zu einer Änderung der Signallage, wobei wie in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eine Verschiebung der Resonanzsignale für den endständigen Kohlenstoff, sowie denen der Methyleinheiten zu höherem, und die des inneren Doppelbindungskohlenstoff zu niedrigeren Feld zu beobachten ist (Tab. 05).



**Tabelle 05.** Liste der chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale des Carboxylat-Bausteins der Verbindungen **10**, **11**, **14**, **15**, **17** und **18** in  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K.

Verb.	$\delta_{\text{CO}_2}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{CH}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{CH}_2}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{CH}_2\text{CO}_2}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2}/\text{ppm}$
<b>10</b>	178.3	129.4	119.0	38.8	-
<b>14a</b>	179.3	133.8	116.1	41.0	-
<b>14b</b>	176.2	135.7	114.4	43.2	-
<b>17a</b>	176.2	129.8	118.8	38.7	-
<b>17b</b>	175.8	130.5	118.3	39.2	-
<b>11</b>	179.8	136.2	115.7	33.2	28.4
<b>15a</b>	181.2	138.4	114.0	35.1	30.5
<b>15b</b>	178.4	139.6	113.3	37.1	31.2
<b>18a</b>	178.5	136.1	112.4	35.6	30.1
<b>18b</b>	177.1	136.6	115.4	33.3	28.6

Ähnlich zu den Beobachtungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren kommt es besonders in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Kupfer(I)-Verbindungen zu Signalverbreiterungen. Besonders deutlich wird dies im Spektrum von **18a**. So verbreitern sich die Signale der Doppelbindung von **11** zu **18a** von 1.4 auf 27.0 Hz. Das Signal für den Carbonyl-Kohlenstoff von 3.2 auf 90.1 Hz (Abbildung 12).



**Abbildung 12.** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (125.8 MHz) von **11** und **18a** in  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phosphan-Silber- und -Kupfer-Komplexe unterliegen einer starken Dynamik. Durch den schnellen Austausch der Phosphanliganden werden die Signale verschiedener vorliegender Spezies gemittelt, und man erhält meist nur ein Singulett. Die Austauschgeschwindigkeit ist dabei für einfach-phosphankoordinierte Komplexe am langsamsten und kann zusätzlich durch eine Verringerung der Konzentration verlangsamt werden (siehe Abschnitt 3.5.1), was mit einem assoziativen Mechanismus der Austauschreaktion erklärt werden kann. So konnte für **14a** ein stark verbreitertes Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PAg}} = 701.6 \text{ Hz}$  gefunden werden. Ebenfalls gibt die chemische Verschiebung der gemittelten Singulets am Beispiel der Silberverbindungen Hinweise auf die Menge an koordinierten Phosphan. So weisen die Signale bei 1.0 (**14a**) und 0.8 ppm (**15a**) auf einfach- und die Signale bei -6.5 ppm (**14b**, **15b**) auf zweifach-phosphankoordinierte Silber(I)-Carboxylate hin. Bei den äquivalenten Kupferverbindungen liegen die chemischen Verschiebungen bei -15.4 (**17a**), -14.7 (**18a**), -22.0 (**17b**) und -21.5 ppm (**18b**). Von den Silberverbindungen wurden zusätzlich  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei tiefer Temperatur aufgenommen (Tab. 06). Die erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten liegen in der Größenordnung ähnlicher Silberverbindungen [30] mit Ausnahme von **14b**. Das Signal dieser Verbindung ist um über 3 ppm zu tieferem Feld verschoben, was in Anbetracht der Verschiebungsänderungen die Phosphankomplexe bei Veränderung der Temperatur zeigen nur wenig aussagekräftig ist. Jedoch zeigt **14b** auch ca. 50 Hz größere  $^1J_{\text{PAg}}$ -Kopplungskonstanten als vergleichbare Komplexe, was auf eine Veränderung der Koordinationssphäre am Silber hindeutet.

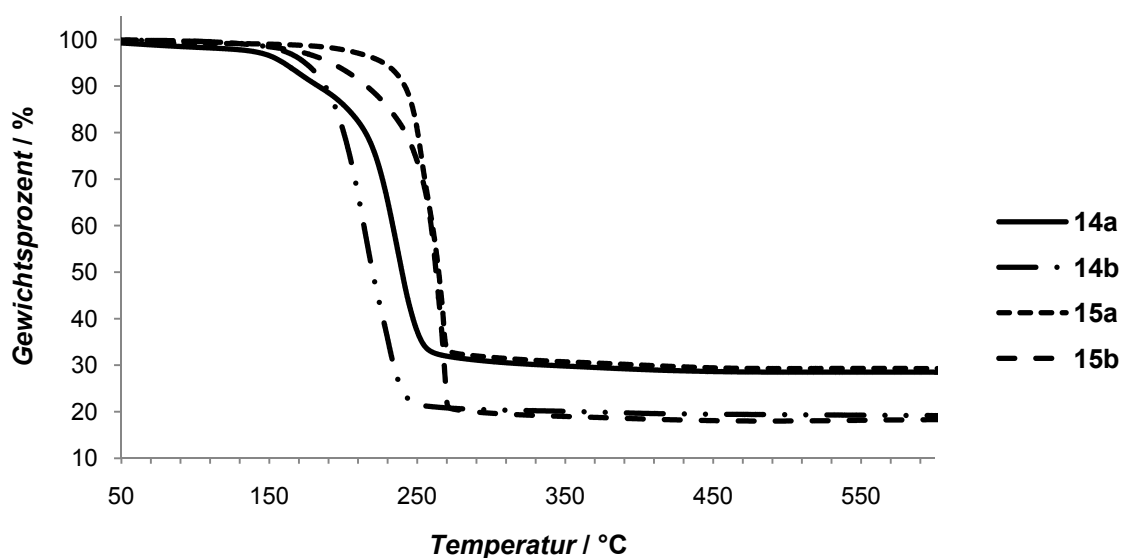
**Tabelle 06.** Auflistung der chemischen Verschiebung und der  $^{31}\text{P}$ - $^{107/109}\text{Ag}$ -Kopplungskonstanten von **14** und **15** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 183 K.

Verbindung	$\delta / \text{ppm}$	$^1J_{^{31}\text{P}^{107}\text{Ag}} / \text{Hz}$	$^1J_{^{31}\text{P}^{109}\text{Ag}} / \text{Hz}$
<b>14a</b>	-1.7	675.8	779.3
<b>15a</b>	-1.0	673.0	776.6
<b>14b</b>	-4.9	475.5	551.8
<b>15b</b>	-7.9	436.0	504.1

### TGA / DSC

Das thermische Verhalten der Verbindungen **12** – **15** sowie **17** und **18** wurden zusätzlich mittels TG- und DSC-Untersuchungen charakterisiert. Die TG-Analysen zeigen für diese

Verbindungsklasse meist einstufige Zersetzungsprozesse. Eine Ausnahme bildet dabei Verbindung **14a**, hier ist deutlich ein zweistufiger Prozess zu erkennen (Abb. 13). Die erste Stufe von 130 – 185 °C zeigt einen Masseverlust von 10.2 %, was bezogen auf die Molmasse von 395.27 g/mol einen Wert von 40.3 g/mol entspricht. Diese Masse wiederum kann zwei potentiellen Fragmenten zugeordnet werden, entweder einem CO<sub>2</sub>-Molekül (44.01 g/mol) oder dem -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>-Rest (41.07 g/mol) der 3-Butensäure. Es kommt bei der Zersetzung von **14a** zuerst zu einer Abspaltung eines Teiles der organischen Säure und scheinbar zur Bildung eines reaktiven Zwischenproduktes, welches bei den restlichen Komplexen nicht beobachtet werden konnte.



**Abbildung 13.** Thermogramme der Verbindungen **14** und **15** (Heizrate, 8 °C/min; N<sub>2</sub>-Volumenstrom, 20 L/h).

Die aus den TGA-Untersuchungen gewonnen Massenverluste geben ein Indiz darauf, ob sich bei der thermisch induzierten Zersetzung der Verbindungen das elementare Metall bildet. In Tabelle 07 sind die Temperaturbereiche der Zersetzung sowie die ermittelten und berechneten Massenverluste von **14**, **15**, **17** und **18** aufgelistet. Die ermittelten Werte liegen alle relativ nahe an den, für den Zerfall zu elementarem Silber oder Kupfer berechneten, Masseverlusten. Jedoch zeigen sich Abweichungen von 0.6 – 3.0 %, was ein Indiz für Verunreinigungen des entstandenen Metalls sein kann. Die Bildung von Metalloxiden wäre denkbar, jedoch ist dies bei Silber unwahrscheinlich und für die Kupferverbindungen ist der Masseverlust für die Bildung von reinem Cu<sub>2</sub>O zu groß. Es

zeigt sich weiterhin, dass die Zersetzungstemperaturen zwischen den eigentlich sehr ähnlichen Verbindungen sehr stark variieren. Dies ist evtl. damit zu erklären, dass sich durch die unterschiedlichen Stöchiometrien und Kettenlängen zwischen Carboxylgruppe und Doppelbindung unterschiedliche Überstrukturen ausbilden, die verschiedene Stabilitäten besitzen. Vorteilhaft insbesondere für CVD-Anwendungen ist, dass beinahe alle Silberverbindungen bis über 100 °C stabil sind und sich innerhalb eines relativ schmalen Temperaturfensters unterhalb von 280 °C zersetzen.

**Tabelle 07.** Auflistung der Zersetzungstemperaturen und der ermittelten und theoretischen Masseverluste von **14**, **15** sowie **17** und **18**.

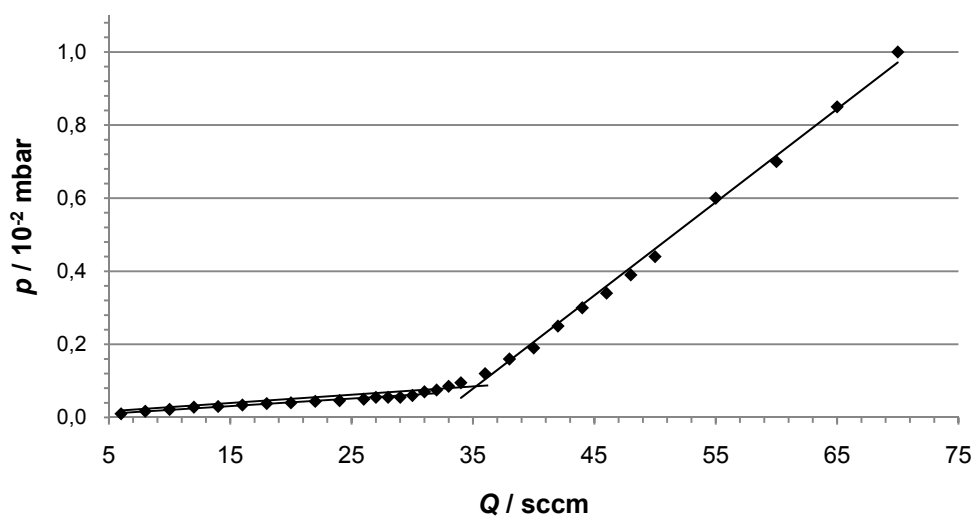
Verbindung	$\vartheta_i / ^\circ\text{C}^{\text{a)}$	$\vartheta_f / ^\circ\text{C}^{\text{b)}$	$\Delta m_{\text{exp}} / \%$	$\Delta m_{\text{th,M}} / \%^{\text{c)}$
<b>14a</b>	131.0 / 184.9	184.9 / 278.9	10.2 / 61.1	72.7
<b>14b</b>	128.6	265.8	80.7	81.9
<b>15a</b>	170.9	186.1	70.6	73.6
<b>15b</b>	98.2	276.5	82.0	82.4
<b>17a</b>	77.9	375.2	79.8	81.9
<b>17b</b>	83.2	375.1	87.9	88.5
<b>18a</b>	107.1	333.0	80.9	82.6
<b>18b</b>	93.0	365.0	87.1	88.8

a) Anfangstemperatur. b) Endtemperatur. c) berechneter Massenverlust für die Bildung von M.

Die DSC-Untersuchung zeigt für die Verbindungen **14b**, **15**, **17** und **18** zuerst einen endothermen Prozess, der aber bereits von einem exothermen Prozess überlagert wird. Die Auswertung der einzelnen Enthalpien ist daher nicht möglich. Man kann aber daraus schließen, dass zuerst die Phosphanliganden endotherm abgespalten werden, worauf umgehend die exotherme Decarboxylierung folgt. Die Verbindung **14a** zeigt auch in der DSC-Untersuchung eine Abweichung, so zeigt die Wärmestromdifferenzkurve einen breiten exothermen Prozess, der von mehreren endothermen Prozessen überlagert ist. Für **12** und **13** wird wie erwartet nur ein exothermer Prozess gefunden, der sich aber über einen sehr breiten Bereich hinzieht, sodass auch hier eine Auswertung der Zersetzungsenthalpien sehr fehlerbehaftet wäre.

### 3.2.3 Abscheidung - CVD

Mit den Verbindungen **14**, **15** und **18b** wurden CVD-Untersuchungen durchgeführt. Dazu kam ein horizontaler Heißwandreaktor zum Einsatz (siehe Abschnitt 4.1.9). [34] Dazu wurden am Reaktor einige Voruntersuchungen durchgeführt. Um einen kontinuierlichen Fluss vom Precursorgefäß zum Reaktor sicherzustellen wird mit Hilfe eines Mass-Flow-Controllers (MFC) ein konstanter Stickstoffstrom über den Precursor hinweg geleitet. Das Volumen dieses Stromes beeinflusst jedoch signifikant den Druck der durch die Vakuumpumpe erreicht werden kann. Deshalb wurde der Druck in Abhängigkeit vom Volumenstrom gemessen (Abb. 14). Man erkennt zwei nahezu lineare Abhängigkeiten. Während im Bereich unterhalb von 32 sccm der Druck in Abhängigkeit vom Volumenstrom nur wenig Veränderung zeigt steigt er im Bereich über 32 sccm deutlich an. Es wurde deshalb nur mit Volumenströmen unterhalb von 32 sccm gearbeitet.



**Abbildung 14.** Druck-Volumenstromdiagramm.

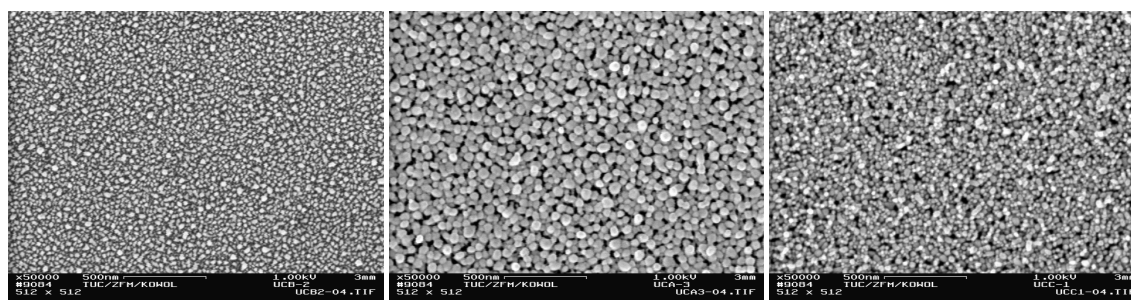
In Tabelle 08 sind die Bedingungen für die Abscheidungen der Verbindungen **14**, **15** und **18b** aufgelistet. Die Substrattemperaturen sind dabei aus den TG-Untersuchungen abgeleitet, erfahrungsgemäß könnte aber auch bei tieferen Temperaturen abgeschieden werden, da während der CVD andere Bedingungen herrschen und die Zersetzung an einer Oberfläche stattfindet. Als Substrat diente bei allen Versuchen ein oxidiertes Silizium-Wafer, auf den mittels PVD eine 40 nm dicke Titannitridschicht aufgebracht wurde. Das

Precursorgefäß, in dem sich je 1 – 2 mL der Precursorverbindung befand, wurde bei den einzelnen Abscheidungen langsam kontinuierlich bis zur angegebenen Temperatur erhitzt.

**Tabelle 08.** Bedingungen der CVD-Versuche mit den Verbindungen **14**, **15** und **18b**.

Verb.	$\vartheta_{\text{Substrat}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Precursor}} / ^\circ\text{C}$	$p / \text{mbar}$	Trägergas	$Q / \text{sccm}$	$t / \text{min}$
<b>14a</b>	280	176	$5.5 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	28	210
<b>14b (1)</b>	250	150	$3.8 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	18	205
<b>14b (2)</b>	280	161	$5.5 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	28	150
<b>15a</b>	280	178	$3.8 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	18	195
<b>15b</b>	280	172	$5.5 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	28	165
<b>18b</b>	380	165	$5.5 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	28	165

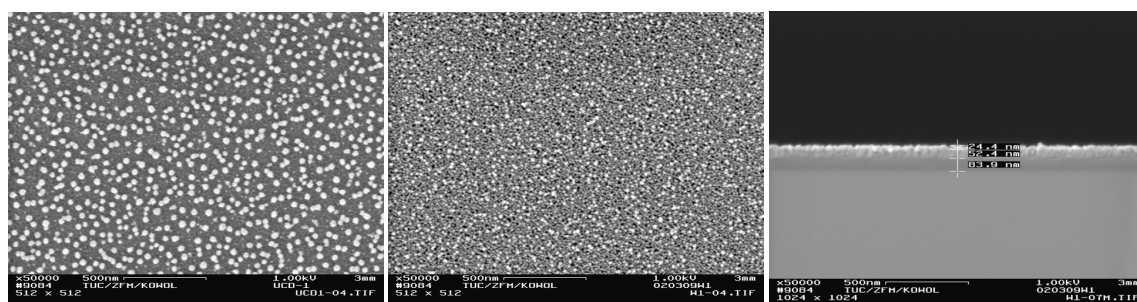
Mit allen untersuchten Precursoren konnten erfolgreich die jeweiligen Metalle abgeschieden werden. Die Analyse der Waferstücke erfolgte mit Hilfe von raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen, außerdem wurden an allen Proben EDX-Untersuchungen durchgeführt. Die REM-Aufnahmen zeigen für die untersuchten Proben nicht vollständig geschlossene Schichten (Abb. 15), deshalb wurde auf Leitfähigkeitsmessungen verzichtet.



**Abbildung 15.** REM-Aufnahmen (Vergrößerung 50000-fach) der mit den Verbindungen **14a** (links), **15a** (Mitte) und **15b** (rechts) abgeschiedenen Schichten.

Vergleicht man die erzeugten Schichten untereinander so fällt auf, dass sie sich in Bedeckungsgrad und Kristallitgröße stark voneinander unterscheiden. Der Grund dafür kann aber nicht nur die Verschiedenartigkeit der abgeschiedenen Verbindungen sein sondern auch mit dem Reaktor im Zusammenhang stehen, da trotz nahezu gleicher

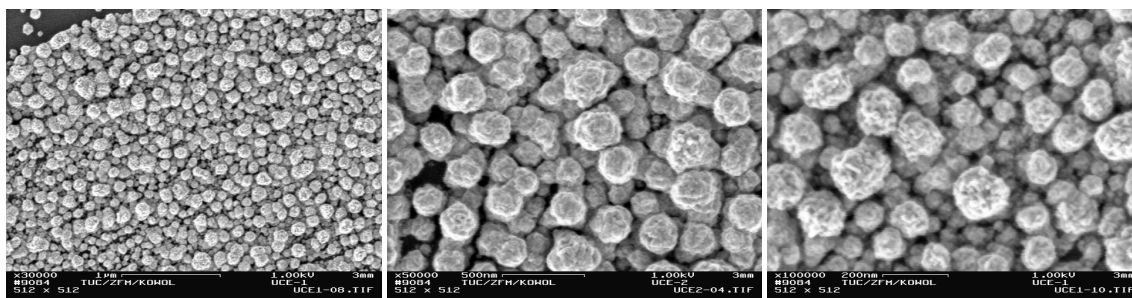
Bedingungen die Ergebnisse der Abscheidungen leicht variieren. Der verwendete Reaktor zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass er einen breiten Abscheidebereich besitzt. Dieser ist besonders hilfreich bei Verbindungen deren Abscheideverhalten noch nicht bekannt ist. Die hier gezeigten CVD-Versuche dienen also in der Hauptsache dazu herauszufinden ob mit den untersuchten Precursoren eine Abscheidung möglich ist. Deshalb wurde auch eine Substrattemperatur gewählt die oberhalb der Zersetzungsendtemperaturen aus den jeweiligen thermogravimetrischen Untersuchungen lag. So kann sichergestellt werden, dass sich die Verbindungen vollständig zersetzen. Diese hohen Abscheidetemperaturen wirken sind jedoch nicht unbedingt förderlich auf die Eigenschaften der erzeugten Schichten aus. Verbindung **14b** wurde zweimal mit leicht veränderten Bedingungen abgeschieden, dabei zeigte sich, dass durch Absenkung der Substrattemperatur um 30 °C und einen um 10 sccm geringeren Volumenstrom eine wesentlich dichtere und homogenere Schicht erzeugen lässt (Abb. 16). Anhand der Untersuchung an einer Bruchkante lässt sich erkennen, dass bei einer Substrattemperatur von 250 °C eine etwa 24.4 nm dicke Schicht aufgewachsen werden konnte, während bei einer Temperatur von 280 °C nur einzelne Kristallite zu erkennen sind. Es ist also davon auszugehen, dass in einem geeigneteren Reaktor und nach Optimierung der Abscheidebedingungen mit den Verbindungen **14** und **15** homogen Silberschichten erzeugt werden können.



**Abbildung 16.** REM-Aufnahmen (Vergrößerung 50000-fach) der mit Verbindung **14b** abgeschiedenen Schichten (links:  $\vartheta_{\text{Substrat}} = 280$  °C /  $Q = 28$  sccm; Mitte:  $\vartheta_{\text{Substrat}} = 250$  °C /  $Q = 18$  sccm; rechts: Bruchkante von „mitte“).

Als einziger Vertreter der Kupfer(I)-Carboxylate wurde Verbindung **18b** in einer CVD-Untersuchung eingesetzt. Ein Grund dafür ist die wachsartige Konsistenz dieser Verbindungen die im Zusammenspiel mit der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit eine Überführung in die CVD-Anlage sehr schwierig gestaltet. Wie bereits bei den äquivalenten

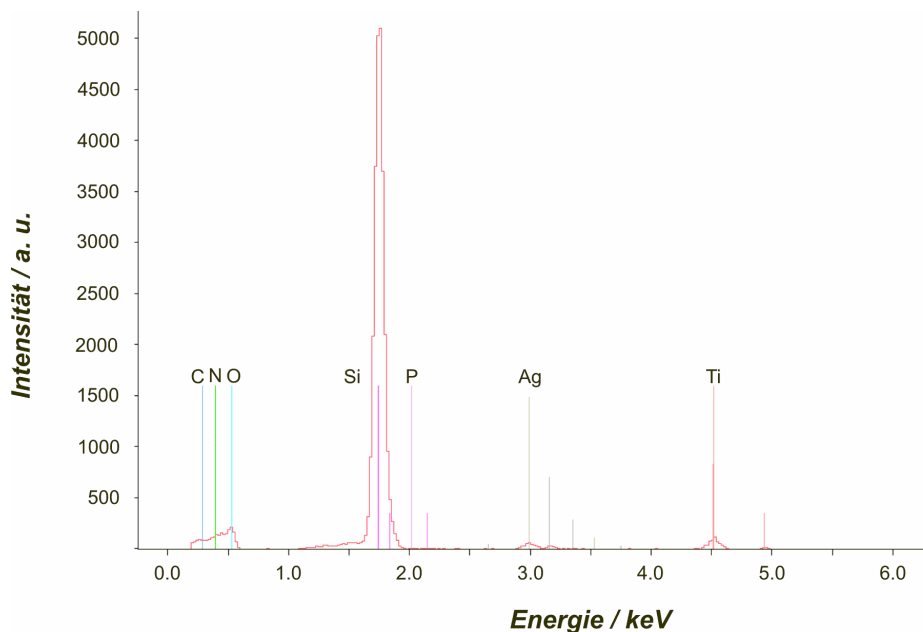
Silberverbindungen wurde auch hier eine Substrattemperatur oberhalb der Zersetzungsendtemperatur eingestellt. Dies bedeutet aber eine Differenz von 100 °C im Vergleich zu den Abscheidungen von **14** und **15**. Wie in Abbildung 17 zu sehen ist zeigen die Kupferkristallite eine stark zerklüftete Oberfläche was darauf hindeutet, dass auch hier eine niedrigere Substrattemperatur ausgereicht hätte. Wie bei den Silberverbindungen können durch Optimierung der Abscheidebedingungen sicher bessere Ergebnisse erzielt werden.



**Abbildung 17.** REM-Untersuchungen (Vergrößerung 30000fach (links), 50000fach (Mitte), 100000fach (rechts)) der mit Verbindung **18b** abgeschiedenen Schicht.

Um die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten zu analysieren wurden EDX-Untersuchungen durchgeführt. Dabei zeigt sich für die Proben, dass in allen Fällen das jeweilige Metall (Ag, Cu) der Hauptbestandteil der aufgetragenen Schicht ist. Durch die nicht vollständige Bedeckung sind zusätzlich auch die Signale für das Substrat sichtbar (Si, O, Ti, N) und ebenso Verunreinigungen aus den organischen Precursorbestandteilen (C, P). Die Kohlenstoffsignale müssen jedoch nicht unbedingt aus der Metallschicht herrühren sondern können auch von Adsorbaten auf der Oberfläche stammen. Beispielhaft sei hier das EDX-Spektrum von Verbindung **14b** abgebildet.





**Abbildung 18.** EDX-Spektrum der mit **14b** ( $\vartheta_{\text{Substrat}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erzeugten Schicht (Si, 65.2 %; N, 10.0 %; Ti, 8.1 %; Ag, 7.7 %; O, 5.4 %; C, 2.5 %; P, 1.1 %).

### 3.3 Oxalsäurederivate

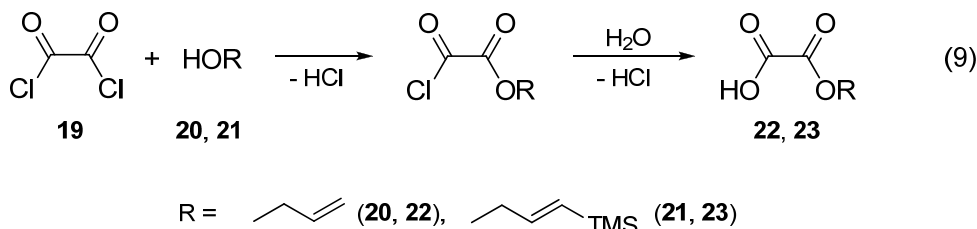
Wie durch den Einsatz ungesättigter Carbonsäuren, sollten durch die Verwendung von Oxalsäuremonoestern und –amiden den koordinierten Metallfragmenten zusätzliche Koordinationsmöglichkeiten zur Verfügung gestellt werden. Deshalb wurde zusätzlich zu den Bindungsmodi der Oxalate, durch die Verwendung von Allylalkoholen und –aminen, noch eine weitere Koordinationsstelle in Form einer C-C-Doppelbindung eingeführt.

#### 3.3.1 Synthese

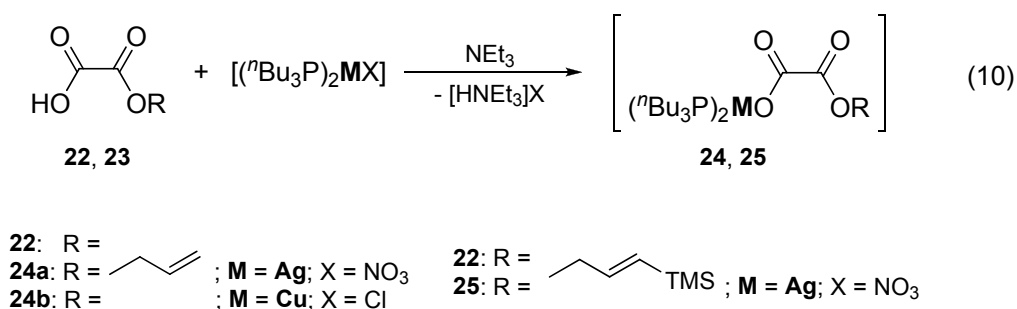
##### Oxalsäuremonoester

Die Chloride organischer Säuren zeichnen sich dadurch aus, dass sie relativ schnell und vollständig, unter HCl-Abspaltung, mit Alkoholen oder Wasser zu den entsprechenden Estern oder Säuren reagieren. Dies wurde zur Darstellung von Oxalsäuremonoestern genutzt. Ausgegangen wurde dabei von Oxalylchlorid (**19**), welches unter Kühlung zuerst mit den Allylalkoholen **20** bzw. **21** im Verhältnis 1:1 umgesetzt und anschließend hydrolysiert wurde (Reaktionsgleichung 9). Es bietet sich ein geringfügiger Überschuss

des Alkohols an, da die daraufhin gebildete Oxalsäure in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und durch Filtration abgetrennt werden kann.



Die so erhaltenen Oxalsäuremonoester **22** und **23** werden in einem weiteren Schritt zu den jeweiligen Silber(I)- bzw. Kupfer(I)-Komplexen umgesetzt (Reaktionsgleichung 10). Die Darstellung der zweifach phosphankoordinierten Metallsalze erfolgt dabei wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Die Deprotonierung der Säure wird mit Triethylamin vorgenommen.

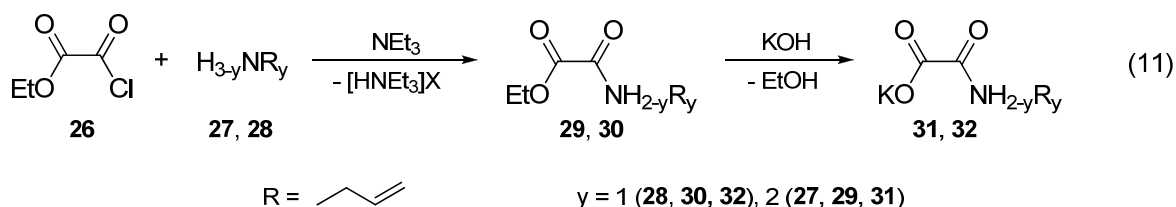


Bemerkenswert ist, dass die einfach phosphankoordinierten Silber(I)- und Kupfer(I)-Verbindungen von **22** nicht isoliert werden konnten. Bei deren Darstellung kam es zur Bildung eines unlöslichen Feststoffs. Vermutlich handelt es sich dabei um das jeweilige unkoordinierte Metallsalz. Die überstehende Lösung enthielt die jeweils zweifach phosphankoordinierten Verbindungen **24a** und **24b**.

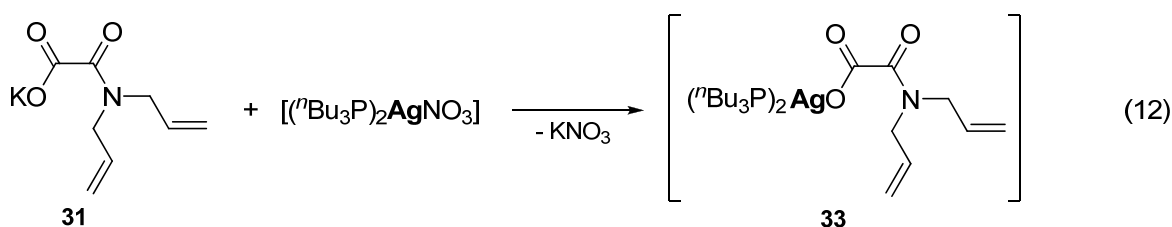
### Oxalsäuremonoamide

Die Monoamide der Oxalsäure sind nicht auf demselben Weg darstellbar wie die Ester. Zum Einen muss eine Hilfsbase, hier Triethylamin, zugegeben werden, um freiwerdendes HCl abzufangen, damit die Bildung der Hydrochloride der eingesetzten Amine unterbunden wird. Zum Anderen kann nicht von Oxalylchlorid ausgegangen werden, da aufgrund der besseren Löslichkeit der Monoamidverbindung die Bildung des Diamids begünstigt wird. Zur Darstellung der Monoamide wurde deshalb Ethyloxalylchlorid (**26**)

benutzt und mit Diallylamin (**27**) oder Monoallylamin (**28**) zur Reaktion gebracht (Reaktionsgleichung 11). Anschließend kann aufgrund der geringeren Stabilität selektiv der Ethylester mit Hilfe von Kaliumhydroxid gespalten werden und man erhält die jeweiligen Kaliumsalze **31** und **32**.



Ausgehend von Monodiallylamido-Kaliumoxalat (**31**) kann durch die Zugabe von Bis(tri-*n*-butylphosphan)silbernitrat (Darstellung wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben) zum zweifach phosphankoordinierten Silbercarboxylat **33** umgesetzt werden (Reaktionsgleichung 12). Ähnlich wie bei den Esterverbindungen (siehe oben) konnte auch hier die Monophosphanverbindung nicht isoliert werden. Es kommt zur Bildung eines schwarzen Niederschlages, nach dessen Abtrennung kann **33** als Hauptbestandteil der Lösung identifiziert werden.

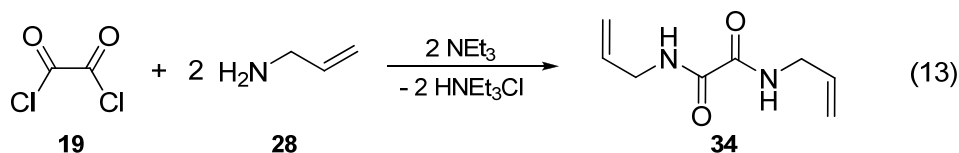


Die analog zur Darstellung von **33** durchgeführte Umsetzung von **32** führte nicht zum Erfolg. Bereits während der Reaktion verfärbte sich die Lösung dunkel, was auf die Bildung von elementarem Silber hindeutet, nach der Aufarbeitung konnten unstöchiometrische Gemische erhalten werden. In Anbetracht dessen, dass **33** isoliert werden konnte ist vermutlich die Anwesenheit einer NH-Bindung der Grund der Instabilität der Verbindung. [37]

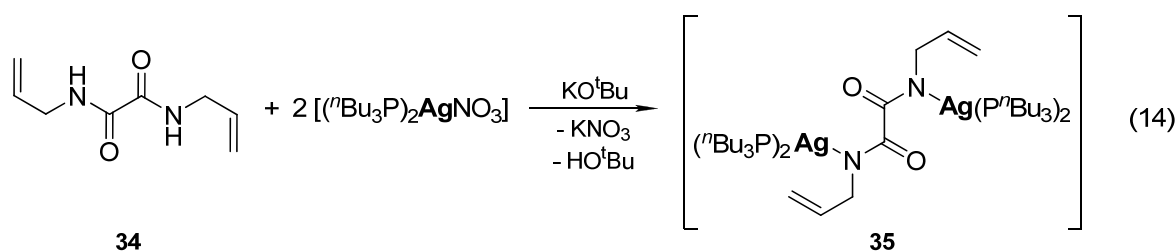
### Oxalsäurediamide

Die Darstellung des Oxalsäuredimonoallyldiamids (**34**) erfolgt wieder ausgehend von Oxalylchlorid (**19**). Dieses wird mit je zwei Äquivalenten Allylamin und der Hilfsbase

Triethylamin in Diethylether umgesetzt (Reaktionsgleichung 13). Das Produkt kann auf Grund seiner schlechter Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln durch aufeinanderfolgendes waschen mit Wasser, Ethanol und Diethylether einfach gereinigt werden.



Für die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Bis(tri-*n*-butylphosphan)silbernitrat (Darstellung wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben) wird das in Acetonitril gelöste Diamid zuerst mit Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert (Reaktionsgleichung 14). Man erhält ein viskoses bräunliches Öl.



### 3.3.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Verbindungen **22** – **25** sowie **29** – **35** erfolgte durch Elementaranalysen, Infrarot- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Zusätzlich wurden die Verbindungen **24**, **25**, **33** und **35** thermogravimetrisch, sowie differenzkalorimetrisch untersucht.

#### IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der nicht komplexierten Ausgangsverbindungen **22**, **23**, **29** – **32** und **34** werden dominiert von den charakteristischen Banden der Carboxyl- ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ), Ester- ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{COC}}$ ) und Amidschwingungen ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{CN}} + \tilde{\nu}_{\text{CC}} + \delta_{\text{NH}}$ ). Zusätzlich sind auch die schwächeren Banden für die Doppelbindung des Allylrestes zu erkennen ( $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2, \text{as}}$ ,  $\gamma_{=\text{CH}}$ ,  $\gamma_{=\text{CH}_2}$ ). Bei den Verbindungen **24**, **25**, **33** und **35** kommt es durch die Koordination des Metallkomplexfragmentes zu einer Verschiebung der Carbonylbanden sowie der

Allylbanden, wobei Zweitere eher gering ausfällt und somit keine eindeutigen Schlüsse auf eine Koordination der Doppelbindung an das Metall zulässt. Zusätzlich werden die Spektren noch durch die CH-Valenzschwingungen des Phosphans ergänzt.

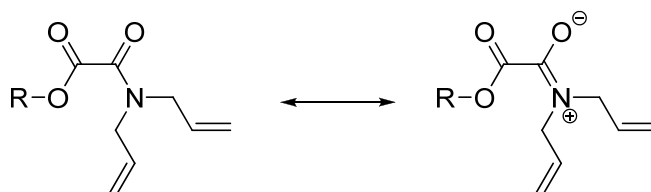
### NMR-Spektroskopie

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine Spektren von **32** aufgenommen werden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **22**, **29** – **31** und **34** weisen die erwarteten Signale in Form dreier Multipletts für die Allylprotonen, breiten Singuletts für die OH bzw. NH-Protonen auf. Für die Ethylester (**29**, **31**) findet man zusätzlich ein Triplett ( $\text{CH}_3$ ) und ein Quartett ( $\text{CH}_2$ ). Eine Besonderheit bildet hier Verbindung **23**, die zusätzlich noch ein Singulett bei 0.07 ppm zeigt, das der Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden kann. Außerdem überlagern sich bei **23** die zwei Multipletts der  $\text{OCH}_2$  und der  $=\text{CH}-\text{SiMe}_3$ -Gruppen. In den Spektren der Metallkomplexe **24**, **25**, **33** und **35** sind zusätzlich noch die Signale des koordinierten  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  zu erkennen. Zum Einen ein Triplett bei rund 0.85 ( $\text{CH}_3$ ) und zum Anderen ein Multiplett zwischen 1.25 – 1.65 ppm ( $\text{CH}_2$ ). Eine deutliche Änderung der chemischen Verschiebung der Signale der Doppelbindung, insbesondere bei **24** und **25** deutet eine  $\eta^2$ -Koordination der Doppelbindung an das Metall hin (Tabelle 09). Bei den Verbindungen **33** und **35** sind eher geringe Unterschiede zu den Ausgangsverbindungen zu erkennen.

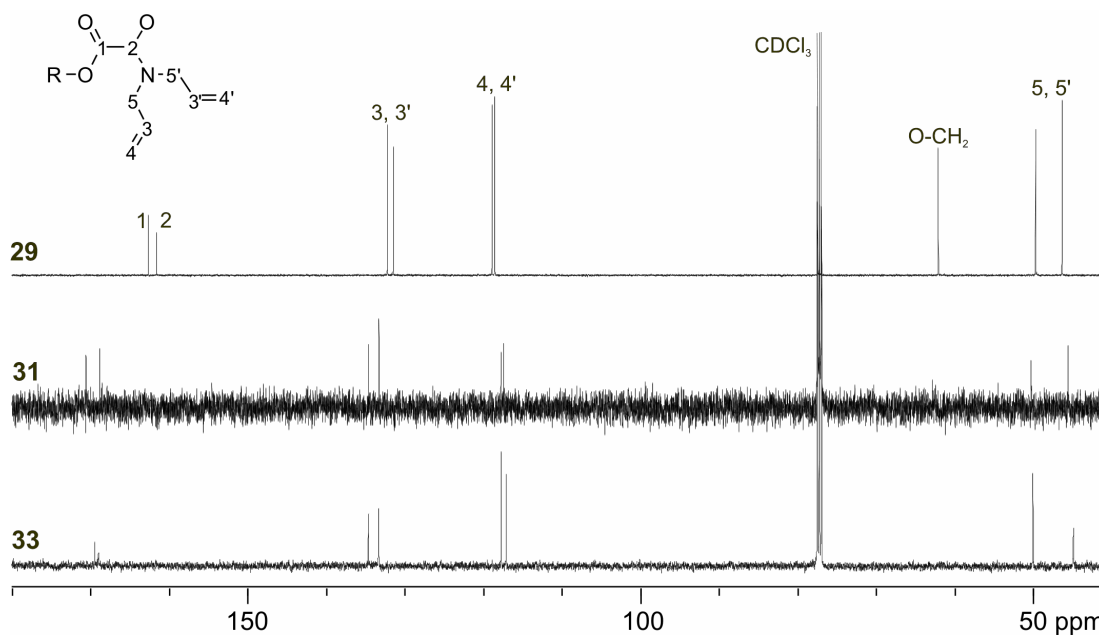
**Tabelle 09.** Liste der chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Allylrestes von **22** – **25**, **29**, **31**, **34** und **35** (in  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K).

Verb.	$\delta_{=\text{CH}} / \text{ppm}$	$\delta_{=\text{CH}_2} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{CH}=\text{CHSi}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{OCH}_2 / \text{NCH}_2} / \text{ppm}$
<b>22</b>	5.87 – 6.05	5.32 – 5.51	-	4.75 – 4.85
<b>24a</b>	5.78 – 5.97	5.08 – 5.29	-	4.56 – 4.61
<b>24b</b>	5.93 – 6.13	5.17 – 5.37	-	4.65 – 4.70
<b>23</b>	-	-	6.04 – 6.07	4.75 – 4.81
<b>25</b>	-	-	5.43 – 6.17	4.61 – 4.67
<b>29</b>	5.65 – 5.76	5.12 – 5.21	-	3.80 – 3.95
<b>33</b>	5.71 – 5.89	5.13 – 5.20	-	3.95 – 4.02
<b>34</b>	5.80 – 5.87	5.17 – 5.24	-	3.92 – 3.96
<b>35</b>	5.73 – 5.83	5.11 – 5.27	-	3.85 – 3.91

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **22**, **29** – **31** und **34** zeigen wie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die charakteristischen Signale des Allylrestes. Zusätzlich erkennt man die Signale der Carbonylkohlenstoffatome. Die Ethylester **29** und **30** zeigen außerdem die Signale der Ethoxygruppe. Die Diallylamid-Verbindungen **29**, **31** und **33** zeigen eine Besonderheit. Die Mesomerie der Amid-Gruppe schränkt die Drehbarkeit um die C(O)-N Bindung ein.



Dadurch ist einer der Allylreste *cis*- und der andere *trans*-ständig zur zweiten Carbonylgruppe. Deshalb weisen beide Allylgruppen in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine unterschiedliche chemische Verschiebung auf (Abbildung 19). Man erkennt, dass es bereits bei der Bildung des Kaliumsalzes **31** zu einer starken Verschiebung der Allylkohlenstoffatome kommt, durch den chemischen Austausch des Kaliumions mit dem Ag(I) Komplexfragment kommt es jedoch nur zu einer kleinen Verschiebungsänderung.

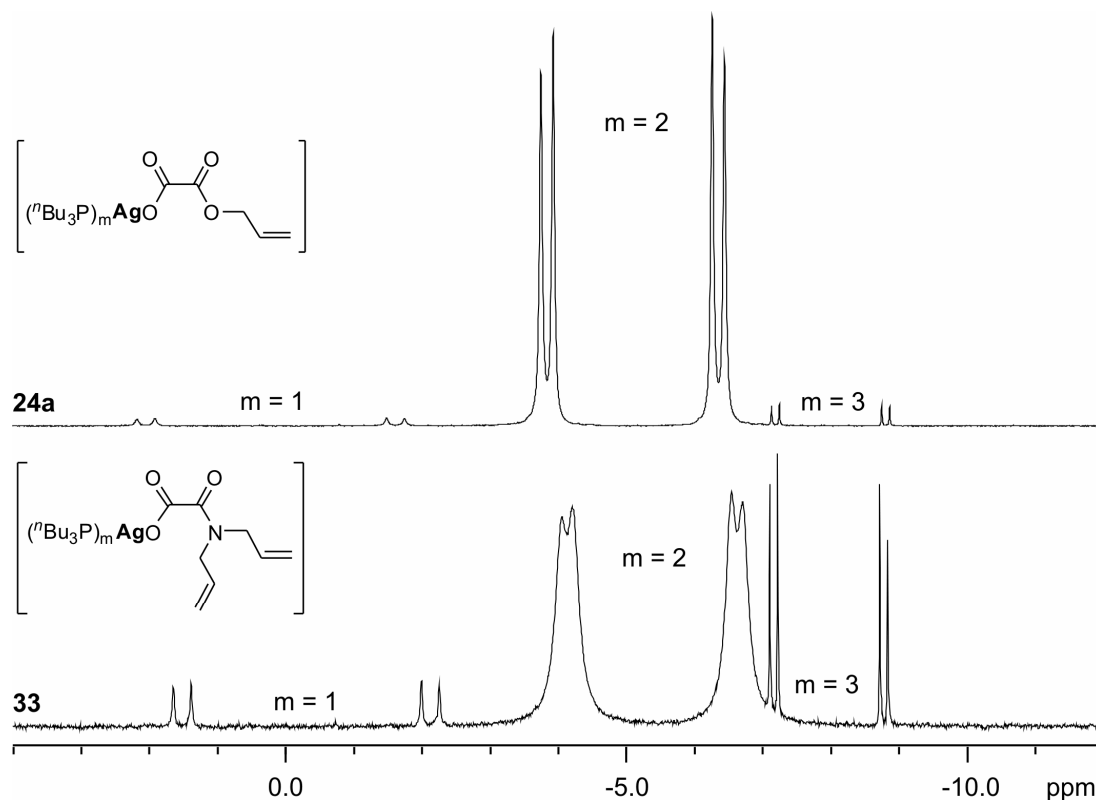


**Abbildung 19.** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (125.8 MHz) von **29**, **31** und **33** in  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K.

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **24**, **25** und **35** zeigen die erwarteten Signale der Carbonyl- und Allylkohlenstoffatome. Durch die Einbringung des Phosphan-Silber-Bausteins erweitern sich die Spektren zum Einen um die Signale des  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  und zum Anderen ergeben sich wiederum Signalverschiebungen sowohl der Carboxyl- als auch der Allylkohlenstoffatome. Dies ist besonders bei **24** und **25** der Fall und spricht wie bereits die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für eine  $\eta^2$ -Koordination der Doppelbindung an Silber bzw. Kupfer.

Die Verbindungen **23** und **25** enthalten noch eine weitere NMR-aktive Sonde in Form eines Si-Kerns. So zeigt sich in den  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine Verschiebung des Resonanzsignals von -7.0 (*trans*-Trimethylsilylallylalkohol) nach -6.6 ppm (**23**), und eine Verschiebung des Silber(I)-Komplexes nach -7.0 ppm (**25**).

Wie auch bereits in den Abschnitten 3.1.2 und 3.2.2 beschrieben unterliegen die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **24**, **25**, **33** und **35** einer starken Dynamik. So zeigen diese aufgrund des schnellen Austausches der Phosphanliganden entweder breite Signale oder Dubletts zwischen -4.2 und -5.0 ppm für die Silberkomplexe und für die Kupferverbindung (**24b**) ein scharfes Singulett bei -20.7 ppm. Von den Verbindungen **24a**, **33** und **35** wurden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren bei tiefer Temperatur aufgenommen. Man erkennt die Signale der jeweiligen Verbindung bei -5.1 (**24a**) und -5.4 ppm (**33**) und zusätzlich ist bei tieferem Feld die jeweilige einfach und bei höherem Feld die dreifach  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ -koordinierte Verbindung zu beobachten (Abbildung 20). Diese werden durch einen bereits in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Ligandenaustausch gebildet.



**Abbildung 20.** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von **24a** und **33** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 183 K.

Bemerkenswert ist, dass bei **33**, im Vergleich zu **24a**, etwa die doppelte Menge an einfach und dreifach  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ -koordinierte Verbindungen vorliegt. Zusätzlich sind die Signale von **33**, im Gegensatz zu **24a**, bei 183 K noch nicht vollständig separiert was darauf hindeutet, dass der Phosphanaustausch bei **33** schneller abläuft. Der Grund hierfür ist vermutlich in der größeren Anzahl an zu Verfügung stehender Doppelbindungen, welche eine Koordinationsstelle anbieten können und somit eine Dissoziation des Phosphans vom Komplex erleichtern.

### TG / DSC

Von den metallhaltigen Verbindungen **24**, **25**, **33** und **35** wurden zusätzlich TG- und DSC-Untersuchungen durchgeführt. Die untersuchten Silberverbindungen zersetzen sich in einem Temperaturbereich von 120 – 298 °C in einem einstufigen bzw. zweistufigen Zersetzungsprozess (Tabelle 10), wobei bei keiner Verbindung die einzelnen Massenverluste einem Fragment eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Zersetzung der Kupferverbindung **24b** endet erst bei 328 °C und somit 50 °C höher als die des analoge Silberkomplexes **24a**.

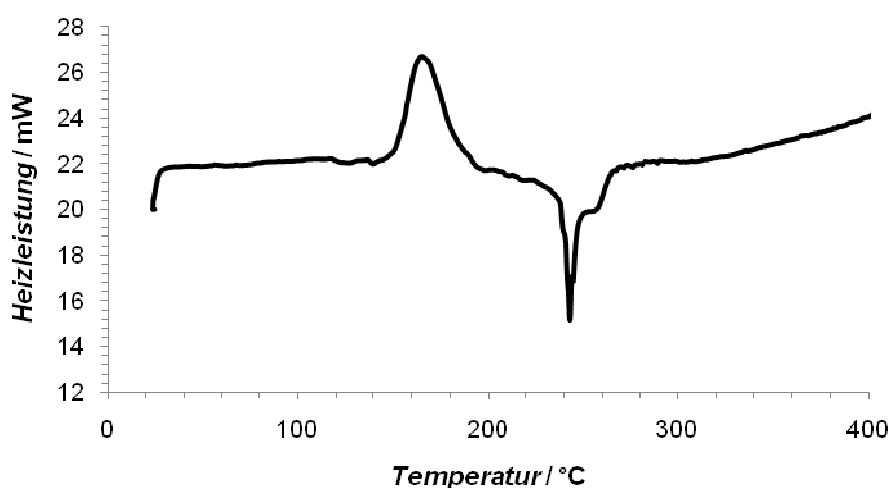


**Tabelle 10.** Auflistung der Zersetzungstemperaturen und der ermittelten und theoretischen Gesamtmassenverluste von **24**, **25** sowie **33** und **35**.

Verbindung	$\vartheta_i / ^\circ\text{C}^{\text{a)}$	$\vartheta_f / ^\circ\text{C}^{\text{b)}$	$\Delta m_{\text{exp}} / \%$	$\Delta m_{\text{th,M}} / \%^{\text{c)}$
<b>24a</b>	128.1 / 226.4	226.4 / 276.3	78.4	83.2
<b>24b</b>	122.8	327.8	87.9	89.4
<b>25</b>	120.6 / 122.1	122.1 / 280.7	81.8	84.9
<b>33</b>	172.4 / 251.4	251.4 / 294.7	79.9	84.1
<b>35</b>	124.2	297.5	81.4	81.9

a) Anfangstemperatur. b) Endtemperatur. c) berechneter Masseverlust für die Bildung von M.

Die DSC-Untersuchungen zeigen für die Verbindungen **24**, **33** und **35**, dass sich exotherme und endotherme Prozesse überschneiden. Verbindung **25** zeigt deutlich voneinander getrennte Zerfallsstufen. Beginnend mit einem endothermen Prozess bei 165.5 °C, welcher der Abspaltung der Phosphanliganden zugeordnet werden kann. In Verbindung mit der TG-Untersuchung lässt sich entnehmen, dass in diesem Schritt mit einem Masseverlust von 32.2 % mehr als ein Äquivalent  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  (theoretisch: 28.3 %) abgespalten wird. Der zweite Prozess bei 243.3 °C ist exotherm, und wird von einem weiteren endothermen Prozess überlagert (Abbildung 21).



**Abbildung 21.** Wärmestromdifferenzkurve der Verbindung **25** (Heizrate, 8 °C/min;  $\text{N}_2$ -Volumenstrom, 20 L/h).

### 3.3.3 Abscheidung - CVD

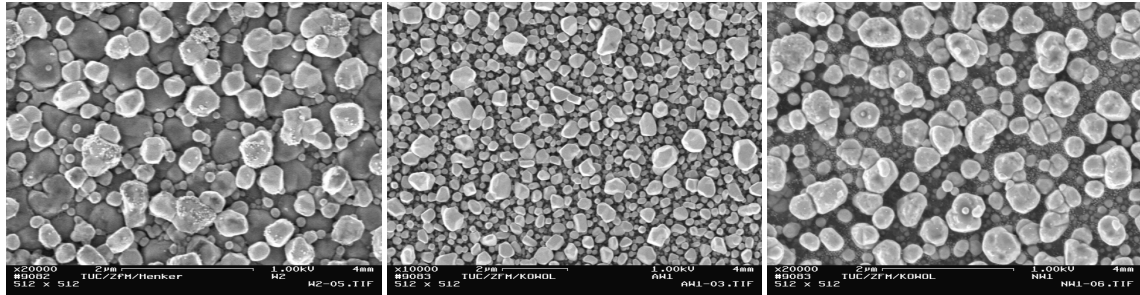
Mit den Verbindungen **24**, **25** und **33** wurden CVD-Versuche durchgeführt. Dafür kam ein horizontaler Heißwandreaktor zum Einsatz (siehe Abschnitt 3.2.3). Die Abscheidungsbedingungen können aus Tabelle 11 entnommen werden. Als Substrat dienten sowohl Siliziumwafer als auch oxidierte Siliziumwafer, beide mit einer 40 nm PVD-Titan-nitridschicht versehen. Das Precursorgefäß, mit 2 – 6 mL der jeweiligen Verbindung, wurde bei den einzelnen Abscheidungen kontinuierlich bis zur angegebenen Temperatur erhitzt.

**Tabelle 11.** Bedingungen der CVD-Versuche mit den Verbindungen **24**, **25** und **33**.

Verb.	$\vartheta_{\text{Substrat}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Precursor}} / ^\circ\text{C}$	p / mbar	Trägergas	Q / sccm	t / min
<b>24a</b> (1) <sup>a)</sup>	310 <sup>b)</sup>	130	$2.2 \cdot 10^{-1}$	N <sub>2</sub>	18	130
<b>24a</b> (2) <sup>a)</sup>	310 <sup>b)</sup>	154	$3.8 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	18	120
<b>24a</b> (3) <sup>a)</sup>	280 <sup>b)</sup>	140	$3.8 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	18	165
<b>24b</b> (1) <sup>a)</sup>	350 <sup>b)</sup>	156	$8.0 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	18	155
<b>24b</b> (2) <sup>a)</sup>	500 <sup>b)</sup>	151	$4.4 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	18	165
<b>25</b>	280 <sup>c)</sup>	117	$6.0 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	28	60
<b>33</b>	285 <sup>c)</sup>	180	$6.0 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	28	165

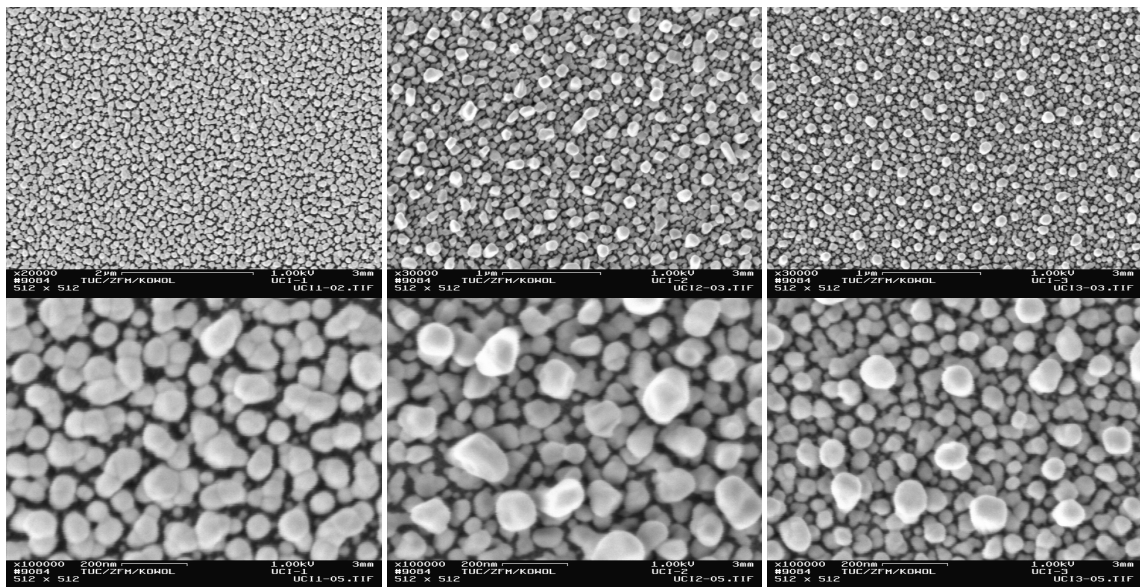
a) Nummer der einzelnen Abscheidung b) Substrat: TiN/Si. c) Substrat: TiN/SiO<sub>2</sub>/Si.

Mit den Komplexen **24a**, **25** und **33** konnten erfolgreich Silberschichten abgeschieden werden. Mit der kupferhaltigen Verbindung **24b** kam es trotz zweimaligen Versuchs nicht zu einer erfolgreichen Abscheidung. Bei beiden Versuchen wurde Kupfer nur im Precursorgefäß gefunden, jedoch nicht im Reaktor. Vermutlich besitzt **24b** unterhalb seines Zersetzungspunktes keinen ausreichenden Dampfdruck. Die Analyse der erfolgreich beschichteten Waferstücke erfolgte mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, zusätzlich wurde an allen Proben EDX-Untersuchungen durchgeführt. Die REM-Aufnahmen zeigen für die untersuchten Proben, ähnlich wie bei den ungesättigten Carboxylaten, keine vollständig geschlossenen Schichten (Abb. 22). Bei einer der mit **24a** erzeugten Schicht (**24a** (1)) wurde eine Leitfähigkeitsmessung durchgeführt, welche aber keine Veränderung vor und nach der Abscheidung zeigte.



**Abbildung 22.** REM-Aufnahmen (Vergrößerung 10000-fach) der mit Verbindung **24a** (links, **24a** (1); Mitte, **24a** (2); rechts, **24a** (3); vergl. Tab. 11) abgeschiedenen Schichten.

Bei der Abscheidung von Verbindung **25** ergibt sich etwas besonders. Die anderen untersuchten Verbindungen zeigen bei Substrattemperaturen über dem aus den TG-Untersuchungen gewonnenen Zersetzungsendtemperaturen eher schmale Abscheidebereiche. So erfolgt die Abscheidung meist in etwa 4 – 6 cm breiten Streifen kurz nach Reaktoreingang. Bei Verbindung **25** wurde aber ein fast 10 cm breiter Bereich beschichtet. Ungewöhnlich ist auch, dass alle drei in diesem Bereich liegenden Waferstücke eine in etwa gleiche homogene Bedeckung aufweisen (Abb. 23).



**Abbildung 23.** REM-Aufnahmen (Vergrößerung oben 20000-fach, unten 100000-fach) der mit Verbindung **25** (links, Anfang; mitte, Mitte; rechts, Ende) abgeschiedenen Schichten.

Die EDX-Untersuchungen zeigen für alle Proben Silber als Hauptabscheidungsprodukt. Zusätzlich sind aufgrund der nicht geschlossenen Schicht auch die Signale des Substrates zu erkennen (Si, O, Ti, N), sowie sehr geringe Mengen an Phosphor und größere Mengen Kohlenstoff. Dieser kann sowohl als Verunreinigung in die Schicht eingebaut wurden sein als auch nur an der Oberfläche adsorbiert sein.

### 3.4 2-(2-Methoxyethoxy)acetate

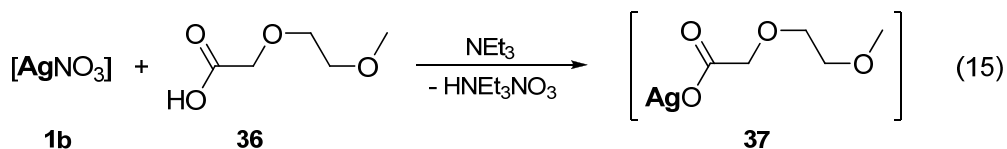
Als weitere Möglichkeit ein Metallcarboxylat durch zusätzliche koordinierten Funktionen im Säurerest zusätzlich zu stabilisieren bietet die 2-(2-Methoxyethoxy)essigsäure. Die zwei Sauerstoffe der Etherfunktionen sollten zum einen in der Lage sein durch Koordination an das Metallion stabilisierend auf den gebildeten Komplex einzuwirken. Andererseits sollte sich die Löslichkeit der Verbindungen erhöhen.

#### 3.4.1 Synthese

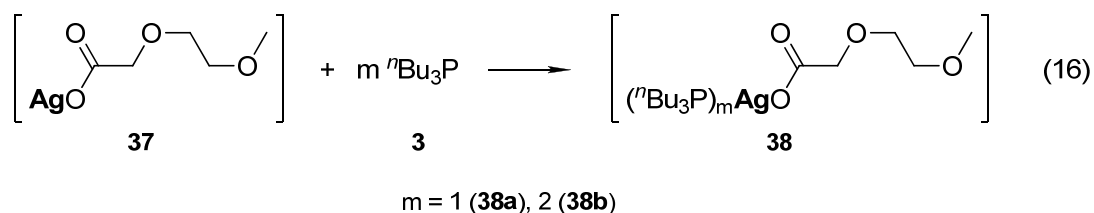
Wie in Abschnitt 3.2.1 wurden auch hier zur Darstellung der Silber(I)- und Kupfer(I)-Verbindungen, aufgrund der unterschiedlichen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, verschiedene Syntheserouten beschritten.

##### Silber(I)-2-(2-methoxyethoxy)acetate

Die Darstellung des Silber(I)-2-(2-methoxyethoxy)acetats erfolgt ähnlich der Darstellung der ungesättigten Silbercarboxylate (Abschnitt 3.2.1). Silbernitrat (**1b**) wird in möglichst wenig Acetonitril gelöst und die Lösung mit Ethanol verdünnt. Diese Lösung wird dann zu der ebenfalls in Ethanol gelösten und mit Triethylamin deprotonierten Säure **36** gegeben (Reaktionsgleichung 15). Dabei zeigt sich der Unterschied zu den ungesättigten Carboxylaten (s. o.), denn das Produkt **37** fällt nicht sofort vollständig aus, sondern erst bei Temperaturen unter 0 °C. Es kann durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt werden.

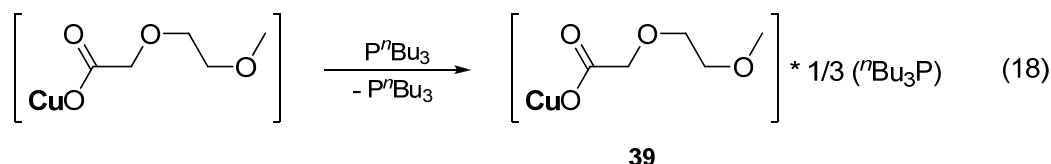
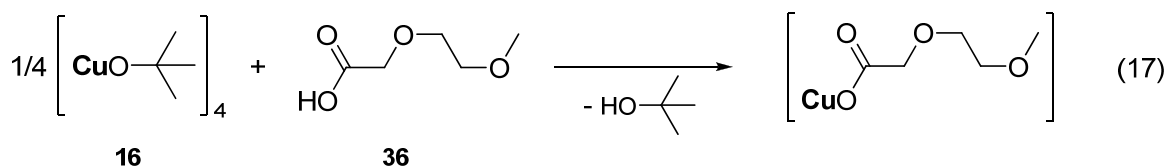


Bereits durch die bessere Löslichkeit zeigt Verbindung **37** einen weniger stark ausgeprägten polymeren Charakter im Vergleich zu anderen Silber(I)-Carboxylaten. Um die polymeren Struktur weiter aufzubrechen wurde in einem weiteren Reaktionsschritt **37** in Diethylether suspendiert und mit einem bzw. zwei Äquivalenten Tri-*n*-butylphosphan (**3**) versetzt und die Verbindungen **38a** und **38b** wurden erhalten (Reaktionsgleichung 16). Diese zeigen sich als in organischen Lösungsmitteln gut lösliche farblose Öle, die wegen ihrer Lichtempfindlichkeit dunkel gelagert werden müssen.



### Kupfer(I)-2-(2-methoxyethoxy)acetat

Die Darstellung des Kupfer(I)-2-(2-methoxyethoxy)acetats bildet eine Besonderheit, so wird zuerst das Kupfer(I)-carboxylat durch eine Reaktion von Kupfer(I)-*tert*-butanolat (**16**) mit der 2-(2-Methoxyethoxy)essigsäure (**36**) gebildet (Reaktionsgleichung 17). Dieses zeichnet sich durch eine zähe Konsistenz, eine gute Löslichkeit in Ethanol sowie eine große Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit aus. Diese Empfindlichkeit führt zur Bildung der Kupfer(II)-Verbindung, angezeigt durch eine Blaufärbung, und macht eine längere Lagerung nahezu unmöglich. Deshalb sollte diese Verbindung durch die Koordination mit Tri-*n*-butylphosphan stabilisiert (**3**) werden (Reaktionsgleichung 18). Dies wurde in einem Gemisch aus Ethanol und Diethylether durchgeführt, wobei das Ethanol von essentieller Bedeutung ist, da es in reinem Diethylether zu keiner Reaktion kommt. Bei der Phosphanzugabe entfärbt sich die Lösung bereits nach etwa zwei Drittel Äquivalenten. Nach Entfernung der Lösungsmittel kommt es zu einer Separation zwischen dem Kupfer(I)-Carboxylates und eines Großteils des Phosphans. Der Phosphananteil in **39** kann durch mehrmaliges Waschen mit Hexan auf etwa ein Drittel gesenkt werden. Verbindung **39** weist eine wachsartige Konsistenz auf und lässt sich längere Zeit unter Schutzgas aufbewahren.



### 3.4.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Verbindungen **37** – **39** erfolgte durch Elementaranalysen, Infrarot- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Außerdem wurden thermogravimetrisch sowie differenzkalorimetrische Untersuchungen durchgeführt.

#### IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **37** – **39** sind sowohl die charakteristischen Banden für die Carbonylgruppe als auch die der asymmetrischen COC Schwingung ( $\nu_{\text{COC,as}}$ ) zu erkennen. Zweitere zeigt bei **38a** nahezu keine Veränderung zur Ausgangsverbindung **36**. Für die Verbindungen **37**, **38b** und **39** ist die Bande um bis zu 28 Wellenzahlen verschoben, was auf eine Koordination des Sauerstoffs der Etherfunktion an das jeweilige Metall hindeutet (Tab. 12).

**Tabelle 12.** Auflistung der asymmetrischen COC Schwingung für **36** – **39**.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{COC,as}} / \text{cm}^{-1}$
<b>36</b>	1119
<b>37</b>	1091
<b>38a</b>	1120
<b>38b</b>	1095
<b>39</b>	1095

In den IR-Spektren von **38** und **39** erkennt man das Phosphan an den CH Valenzschwingungen zwischen 2956 und 2870  $\text{cm}^{-1}$ . Als weiteres sehr charakteristisches Merkmal sind außerdem die Banden der CO-Valenzschwingung anzusehen. Besonders die

Differenz  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen Valenzschwingung lässt, wie bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, eine Einteilung in verschiedene Bindungsmodi zu. [36] In Tabelle 13 ist zu erkennen, dass das nicht phosphankoordinierte Silbercarboxylate **37** als einziges monodentat bindet, während die Verbindungen **38** und **39** verbrückend koordiniert sind.

**Tabelle 13.** Zuordnung der Bindungsmodi der Carboxylate aufgrund der Differenz der CO-Valenzschwingungen. <sup>a)</sup>

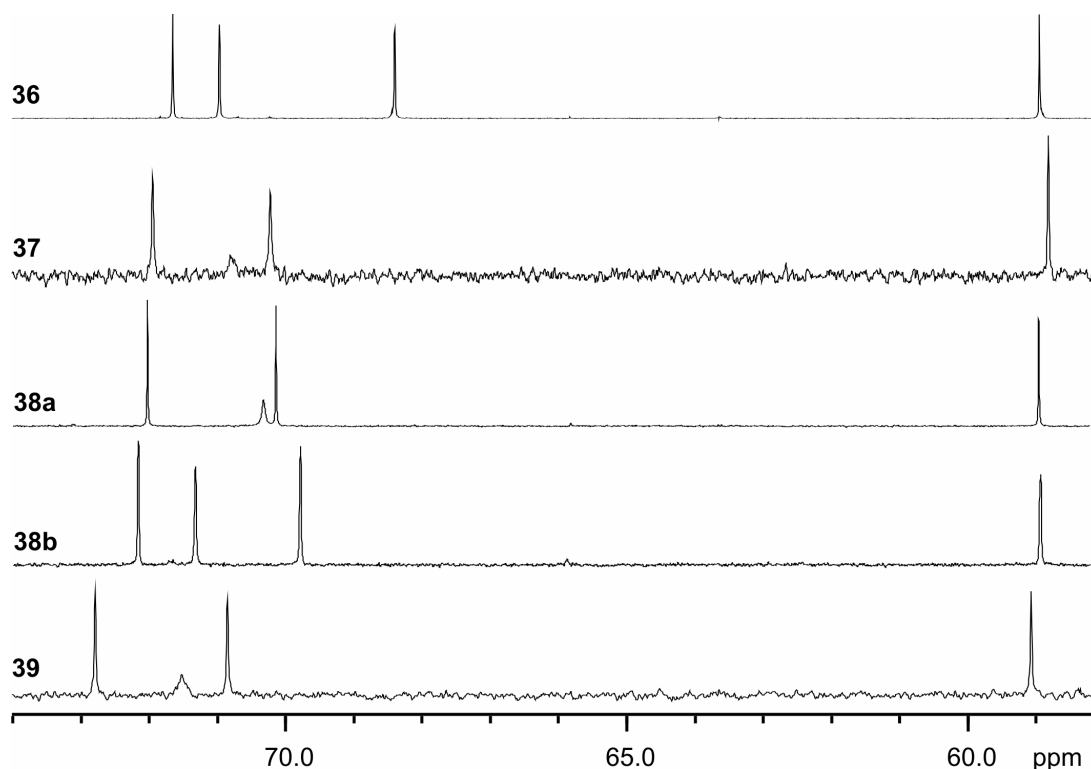
Verb.	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	Bindungsmodus	Verb.	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	Bindungsmodus
<b>37</b>	268	monodentat	<b>38b</b>	194	verbrückend
<b>38a</b>	194	verbrückend	<b>39</b>	184	verbrückend

a) Einteilung in Bindungsmodi nach Ref. [36].

### NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **37** – **39** weisen die erwarteten Signale des Säurerestes auf, bestehend aus je einem Singulett für endständige Methylgruppe bei rund 3.3 ppm und der Carboxylgruppe benachbarte Methylengruppe bei rund 4.0 ppm sowie ein Multiplett zwischen 3.50 – 3.67 ppm für die zwei einander benachbarten Methylengruppen. Für **38** und **39** erkennt man zusätzlich ein Triplett bei rund 0.9 ( $\text{CH}_3$ ) sowie ein Multiplett zwischen 1.3 – 1.7 ppm was dem  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  zugeordnet werden kann. Für **39** ergeben sich dabei Integralverhältnisse Carboxylat:Phosphan von 3:1.

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **37** – **39** weisen die erwarteten Signale des Carboxylrestes bestehend aus fünf Signalen auf. Die Signale des Carbonylkohlenstoffatoms zeigen je nach Metall und Menge an koordiniertem Phosphan Verschiebungsänderungen von 1.0 bis 3.6 ppm nach tiefem Feld ausgehend von 174.0 ppm (**36**). Weitgehend unbeeinflusst bleibt die Verschiebung der endständigen Methylgruppe bei rund 58.8 ppm. Dagegen zeigen die Signale der Methylenkohlenstoffe relativ große Verschiebungsänderungen (Abb. 24). Zusätzlich ist bei den Verbindungen **37**, **38a** und **39** eines der Signale stark verbreitert. Dies lässt auf eine Koordination der Sauerstoffe des Carboxylatrestes an die entsprechenden Metalle schließen. Jedoch ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale nicht möglich.



**Abbildung 24.** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (125.8 MHz) von **36** – **38** (in  $\text{CDCl}_3$ ) und **39** (in  $\text{CD}_3\text{OD}$ ).

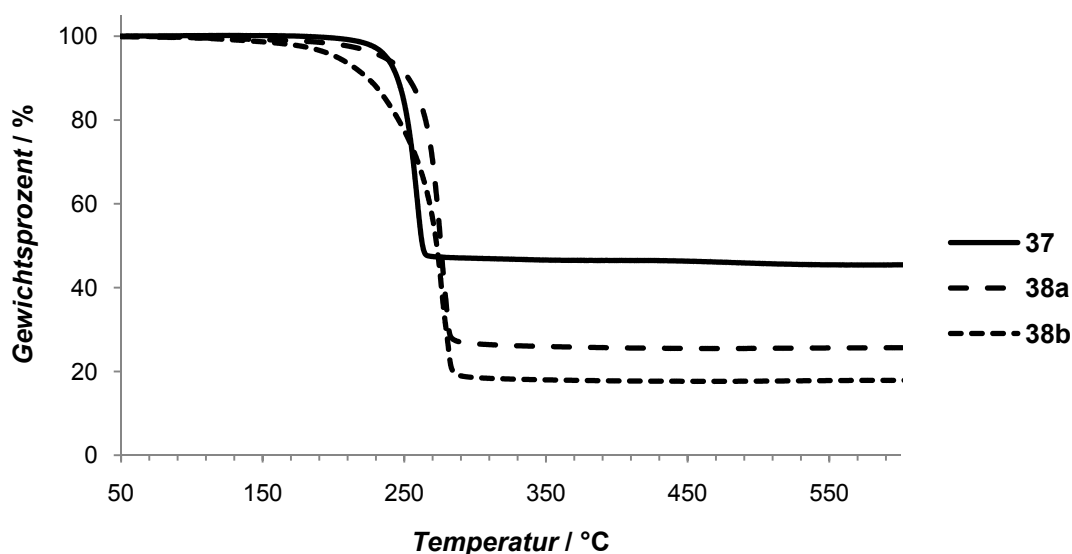
In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **38** und **39** sind zusätzlich noch die Signale des Tri-*n*-butylphosphans zu erkennen, die aber zum Teil stark verbreitert sind.

Auch die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **38** und **39** zeigen durch den schnellen Austausch der Phosphanliganden gemittelte Signale. Man findet die Resonanzsignale bei 1.1 (**38a**), -6.4 (**38b**) und -19.9 ppm (**39**). Angesichts der Tatsache, dass bei **39** nur etwa 3/7 Äquivalente  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  pro Kupferion vorhanden sind, spricht eine Verschiebung von -19.9 ppm dafür, dass sich das Phosphan trotz seiner geringen Menge in einem Gleichgewicht zwischen seiner freien Form und dem einfach koordinierten Kupferkomplex befindet.

### TG / DSC

Von den Verbindungen **37** – **39** wurden TGA- und DSC- Untersuchungen durchgeführt. Die Silberverbindungen **37** und **38** zersetzen sich in einem einstufigen Zersetzungsprozess in einem Temperaturbereich von 170 – 290 °C (Abbildung 25). Wie erwartet erkennt man deutlich, dass die Masseverluste durch die steigende Anzahl an Phosphanen zunehmen.





**Abbildung 25.** Thermogramme der Verbindungen **37** und **38** (Heizrate, 8 °C/min; N<sub>2</sub>-Volumenstrom, 20 L/h).

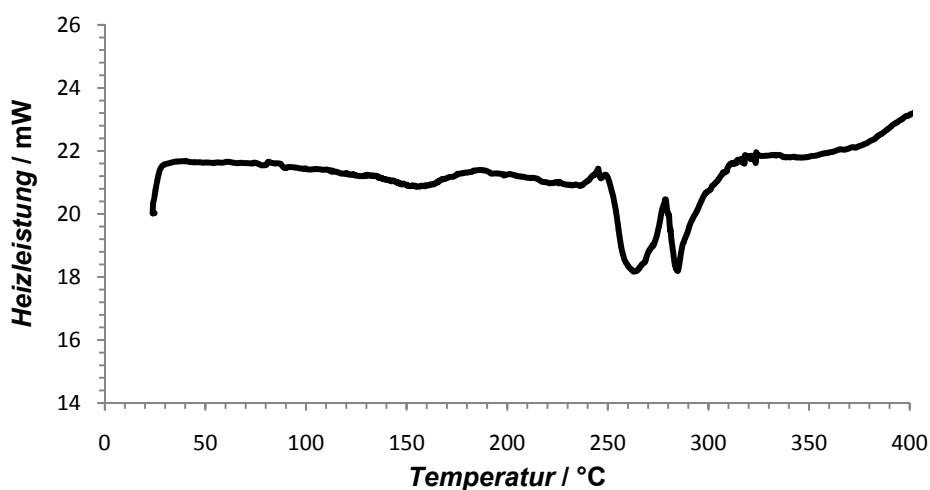
In Tabelle 14 sind die Zersetzungstemperaturen sowie die ermittelten und für die Zersetzung zu reinem Metall berechneten Massenverluste aufgelistet. Man erkennt, dass die ermittelten Werte für **37** und **38** nur knapp unter denen der theoretischen Masseverluste liegen und somit auf eine Zersetzung zu reinem Silber hindeuten. Die Abweichungen resultieren evtl. aus Verunreinigen durch Sauerstoff oder Kohlenstoff. Für Verbindung **39** zeigt sich ein zweistufiger Zersetzungsprozess. In der ersten Stufe von 58 – 331 °C wird das Phosphan langsam ausgetragen bevor in der zweiten Stufe von 331 – 416 °C die Zersetzung des Kupfer(I)-Carboxylates erfolgt. Im Vergleich mit **37** ergibt sich also für Kupfer(I)-2-(2-Methoxyethoxy)acetat (**39**) ein um 130 °C höher Zersetzungspunkt. Die Einzelmassenverluste und damit die Menge an Phosphan im Komplex decken sich dabei mit den Ergebnissen der Elementaranalyse und den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

**Tabelle 14.** Auflistung der Zersetzungstemperaturen und der ermittelten und theoretischen Gesamtmasseverluste von **37** – **39**.

Verbindung	$\theta_i$ / °C <sup>a)</sup>	$\theta_f$ / °C <sup>b)</sup>	$\Delta m_{\text{exp}}$ / %	$\Delta m_{\text{th,M}}$ / % <sup>c)</sup>
<b>37</b>	197.5	263.1	54.6	55.3
<b>38a</b>	184.4	290.5	74.7	75.7
<b>38b</b>	168.9	292.3	82.3	83.3
<b>39</b>	57.8 / 331.4	331.4 / 416.1	71.4	-

a) Anfangstemperatur. b) Endtemperatur. c) berechneter Masseverlust für die Bildung von M.

Die DSC-Untersuchung der Verbindungen **37** zeigt bei 121 °C eine endotherme Phasenumwandlung gefolgt vom ebenfalls endothermen Schmelzvorgang bei 132 °C. Ein exothermer Prozess schließt sich zwischen 200 – 260 °C an, ist aber sehr schwach ausgeprägt. Für die Verbindungen **38** zeigen sich mehrere sich überschneidende exotherme und endotherme Prozesse in einem Bereich zwischen 220 und 300 °C (Abb 26). Die DSC-Untersuchung der Verbindung **39** zeigt einen breiten endothermen Prozess zwischen 59 – 114 °C, welcher die Verdampfung des Phosphans anzeigt. Einem ebenso breiten exothermen Prozess mit einem Peak bei 362 °C kann die Zersetzung des Carboxylats zugeordnet werden kann.



**Abbildung 26.** Wärmestromdifferenzkurve der Verbindung **38a** (Heizrate, 8 °C/min; N<sub>2</sub>-Volumenstrom, 20 L/h).

### 3.4.3 Abscheidung - CVD

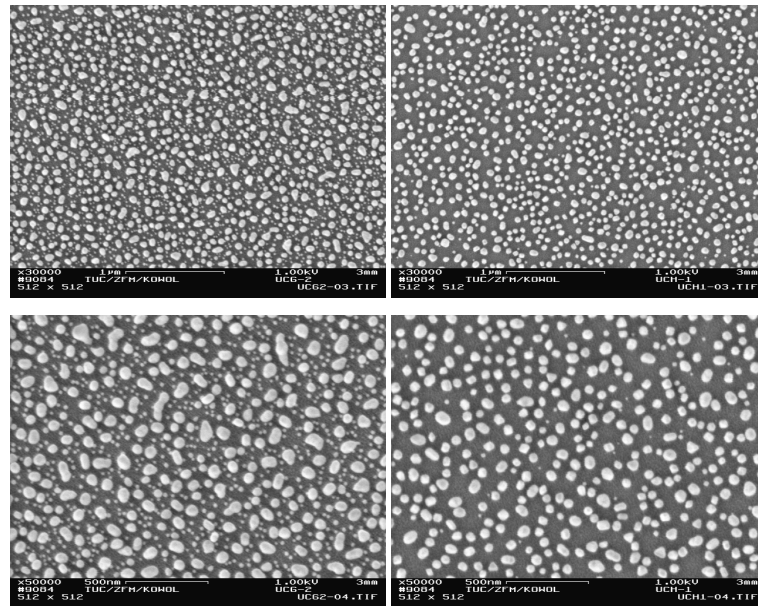
Mit den Verbindungen **38** wurden ebenfalls CVD-Untersuchungen durchgeführt, wobei ein horizontaler Heißwandreaktor zum Einsatz kam (siehe Abschnitt 3.2.3). Die Abscheidungsbedingungen können aus Tabelle 15 entnommen werden. Als Substrat dienen oxidierte Siliziumwafer, mit einer 40 nm PVD-Titannitridschicht. Das Precursorgefäß, mit rund 2 mL der jeweiligen Verbindung, wurde bei den einzelnen Abscheidungen kontinuierlich bis zur angegebenen Temperatur erhitzt. Verbindung **39** konnte nicht für CVD-Versuche

eingesetzt werden, da die wachsartige Konsistenz eine Überführung in das Precursorgefäß verhindert.

**Tabelle 15.** Bedingungen der CVD-Versuche mit den Verbindungen **37** und **38**.

Verb.	$\vartheta_{\text{Substrat}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Precursor}} / ^\circ\text{C}$	p / mbar	Trägergas	Q / sccm	t / min
<b>38a</b>	300	205	$5.5 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	28	258
<b>38b</b>	300	209	$5.5 \cdot 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	28	245

Mit den Precursoren **38a** und **38b** konnte erfolgreich Silber abgeschieden werden. Die Analyse der beschichteten Waferstücke erfolgte mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Zusätzlich wurden an beiden Proben EDX-Untersuchungen durchgeführt. Die REM-Aufnahmen zeigen für die untersuchten Proben, ähnlich wie in den vorangegangenen Kapiteln, keine vollständig geschlossenen Schichten (Abb. 27). Deshalb wurden keine Schichtwiderstände gemessen. Die REM-Aufnahmen zeigen nur eine sehr geringe Bedeckung, die sich jedoch bei beiden Proben sehr ähnelt. Bei Verbindung **38a** sind neben den großen Silberkristalliten, die bei **38b** zu sehen sind, vermehrt kleinere Kristallite zu erkennen. Ein Großteil des Precursors zersetzt sich aber in beiden Fällen bereits im Precursorgefäß, was den Schluss zulässt, dass die Verbindungen **38a** und **38b** für Precursor-Zufuhrsysteme, die rein auf dem Verdampfen der Verbindung beruhen, weniger gut geeignet sind.



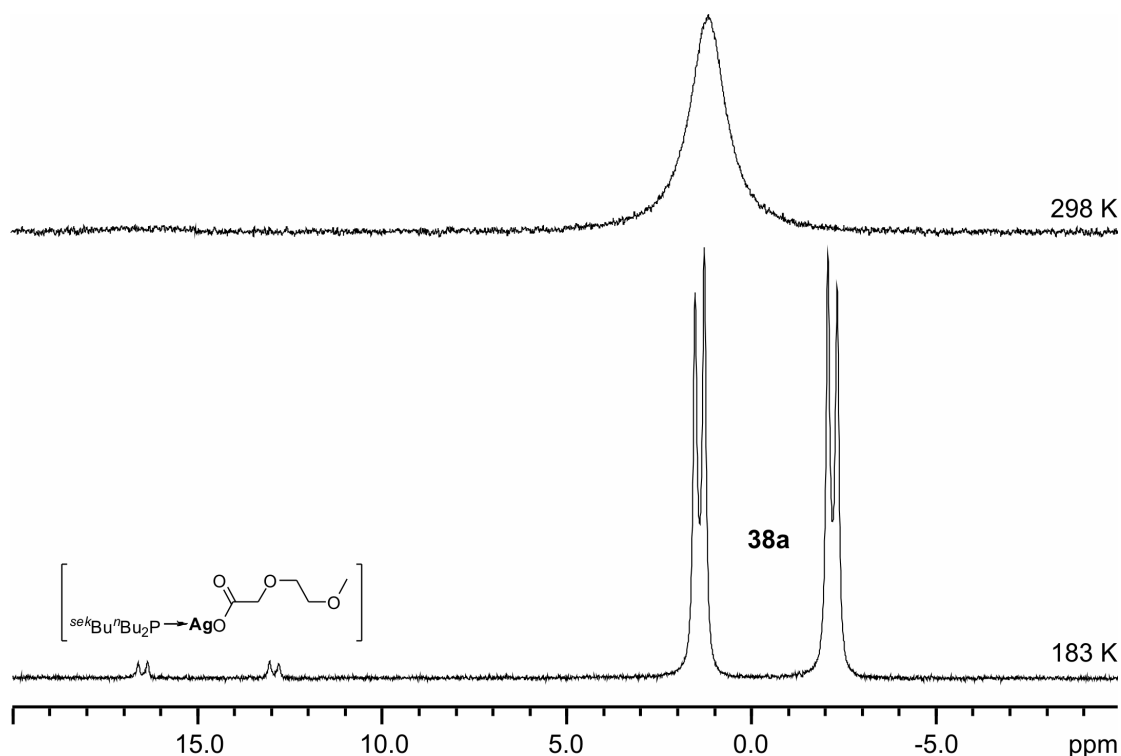
**Abbildung 27.** REM-Aufnahmen (Vergrößerung 30000-fach (oben), 50000-fach (unten)) der mit den Verbindungen **38a** (links) und **38b** (rechts) abgeschiedenen Schichten.

Die EDX-Untersuchungen zeigen für beide Proben Silber als Hauptabscheidungsprodukt. Zusätzlich sind aufgrund der geringen Bedeckung die Signale des Substrates deutlich zu erkennen (Si, O, Ti, N), sowie sehr geringe Mengen an Phosphor und größere Mengen Kohlenstoff. Dieser kann sowohl als Verunreinigung in die Kristallite eingebaut worden sein als auch nur an der Oberfläche adsorbiert worden sein.

### 3.5 Dynamische NMR-Spektroskopie

Durch die NMR-Spektroskopie ist man in der Lage nicht nur die Struktur statischer Moleküle aufzuklären, sondern auch dynamische intra- und intermolekulare Prozesse zu untersuchen. Die sogenannte Dynamische NMR-Spektroskopie lässt durch die Aufnahme von Spektren bei unterschiedlicher Temperatur quantitative Aussagen über die Aktivierungsparameter der dynamischen Prozesse zu. Dies gilt hauptsächlich für Reaktionen erster Ordnung mit Energiebarrieren von  $20 - 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Werte werden durch die NMR-Zeitskala vorgegeben von der sich nur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zwischen  $10$  und  $10^5 \text{ s}^{-1}$  bestimmen lassen. [38]

Für die Austauschreaktionen der Phosphanliganden in Silber(I)- und Kupfer(I)-Verbindungen ist dies für die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie in den meisten Fällen gegeben. Jedoch zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration und Menge von Phosphan im Komplex. Wie bereits beschrieben (Abschnitt 3.1.2) ist bei Raumtemperatur in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Phosphansilber und -kupferverbindungen unabhängig von Kopplungsmustern oder Anzahl an verschiedenen Spezies meist nur ein Singulett zu erkennen. Dies ist dem schnellen Austausch der Phosphane geschuldet der bei dieser Temperatur schneller ist als die NMR-Zeitskala und durch den sämtliche Informationen über Kopplungen und chemische Verschiebungen verschiedener Spezies verloren gehen. Wird die Austauschgeschwindigkeit nicht zusätzlich beschleunigt, wie zum Beispiel durch stark koordinierende Lösungsmittel oder zusätzliche Liganden, kann durch Absenken der Temperatur die Geschwindigkeit des Austausches unterhalb der NMR-Zeitskala verlangsamt werden. Dadurch können gut aufgelöste  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren erhalten werden, aus denen verschiedene Spezies unterschieden werden können. [29, 31]

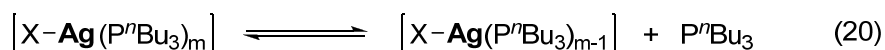
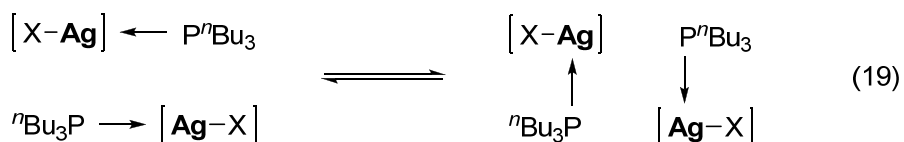


**Abbildung 28.** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von **38a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 und 183 K.

In Abbildung 28 erkennt man im Spektrum das bei 183 K aufgenommen wurde neben dem Signalsatz von **38a** einen weiteren sehr schwachen, der bei 298 K kaum auszumachen ist. Dieses Signal rührt von einem zu **38a** äquivalentem Komplex her, in dem das Silber statt durch ein Tri-*n*-butylphosphan durch ein Di-*n*-butyl-*sek*-butylphosphan koordiniert ist. Dieses Phosphan ist ein Nebenprodukt bei der Herstellung von Tri-*n*-butylphosphan und kann destillativ nicht abgetrennt werden.

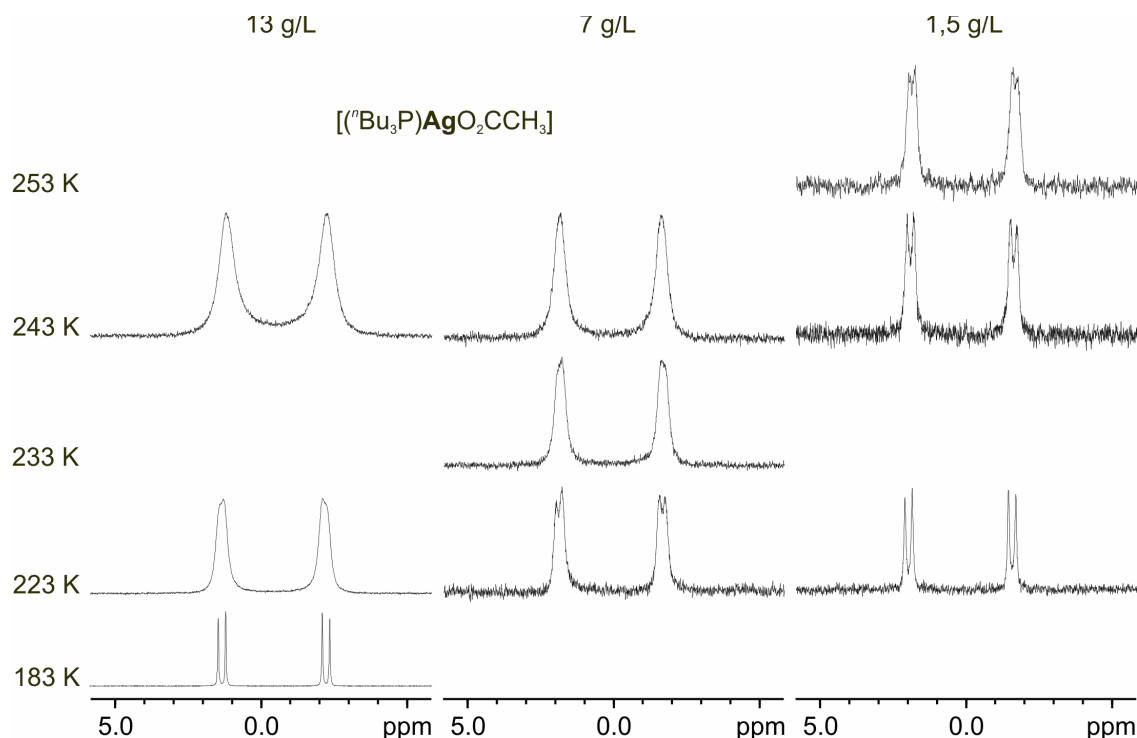
### 3.5.1 Konzentrationsabhängigkeit

Bereits in vorhergegangenen Arbeiten wurde das System  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$  ( $m = 1, 2, 3, 4$ ) detailliert NMR-spektroskopisch untersucht. [30] So wurden die Austauschparameter näherungsweise ermittelt, welche ein Indiz darauf geben, dass mit zunehmender Menge an Phosphan im Komplex der Mechanismus der Austauschreaktion von einem assoziativen (Gleichung 19) zu einem dissoziativen Mechanismus (Gleichung 20) übergeht.



X = org. oder anorg. Rest      m = 2, 3, (4)

Um diesen Übergang näher zu untersuchen wurde zusätzlich die Konzentrationsabhängigkeit untersucht. Da bei einem assoziativen Mechanismus ein Austauschpartner benötigt wird sollte der Koaleszenzpunkt eine Konzentrationsabhängigkeit aufweisen, während das bei einem dissoziativen Mechanismus nicht der Fall sein dürfte. Für die Untersuchungen wurden je drei Lösungen mit Konzentrationen von 1.5, 7.0 und 13.0 g/L von den einfach, zweifach und dreifach Tri-*n*-butylphosphan-koordinierten Silberacetaten hergestellt und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. In Abbildung 29 sind Ausschnitte der Spektren der Verbindung  $[(^nBu_3P)AgO_2CCH_3]$  in einem Temperaturbereich zwischen 183 – 253 K abgebildet. Vergleicht man die Spektren der am geringsten konzentrierten mit der am höchsten konzentrierten Probe so erkennt man, dass der untere Koaleszenzpunkt um mehr als 30 K voneinander abweicht. Somit liegt eine starke Konzentrationsabhängigkeit vor, was auf einen rein assoziativen Austauschmechanismus hindeutet. Der obere Koaleszenzpunkt für die niedrigste Konzentration liegt bereits oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels von 313 K. Für die Verbindung  $[(^nBu_3P)_2AgO_2CCH_3]$  konnte nur noch ein Unterschied von rund 7 K zwischen der höchsten und der niedrigsten Konzentration ausgemacht werden. Es scheinen also für zweifach phosphankoordinierte Silberverbindungen beide Mechanismen eine Rolle zu spielen. Bei der Verbindung  $[(^nBu_3P)_3AgO_2CCH_3]$  kann schließlich keine Konzentrationsabhängigkeit nachgewiesen werden, was ein Indiz für einen rein dissoziativen Mechanismus ist.



**Abbildung 29.** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zur Veranschaulichung der Konzentrationsabhängigkeit.

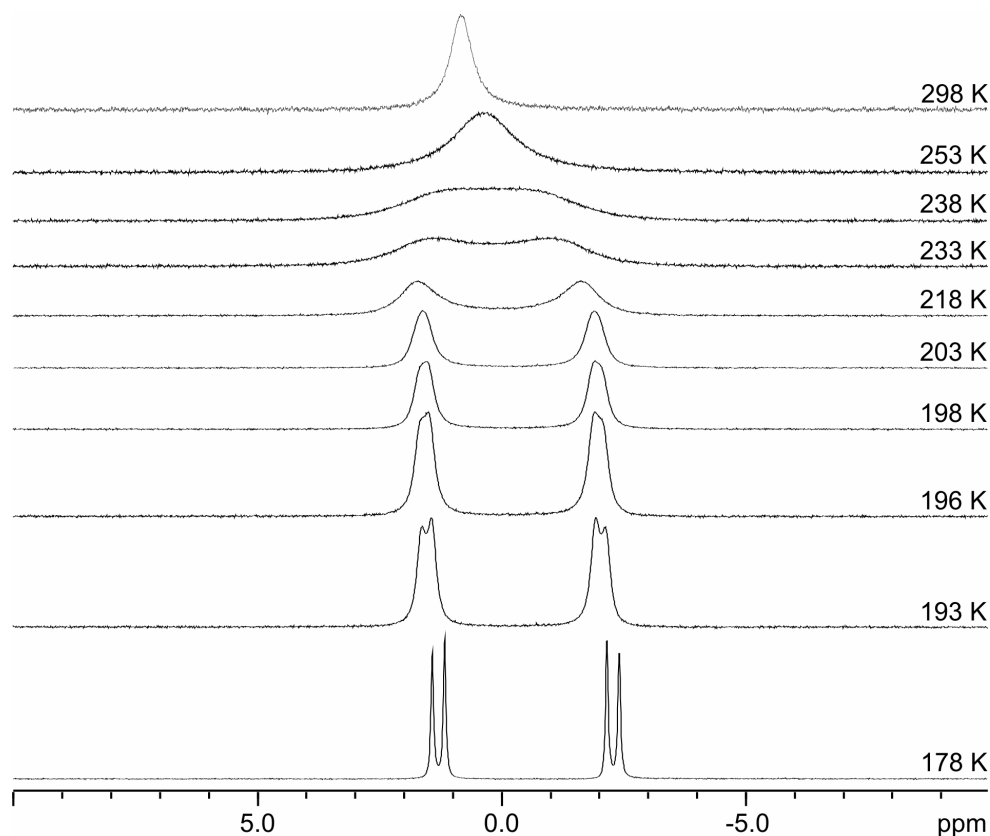
### 3.5.2 Einfluss einer zusätzlichen Koordinationsstelle

Bereits in Abschnitt 3.2.2 konnten für die Verbindungen **14** und **15** Hinweise auf die Koordination der Doppelbindung an das Metallzentrum gefunden werden. Zusätzlich wurde nun der Einfluss der Doppelbindung auf den Phosphanaustausch untersucht, dabei wurde das einfach Tri-*n*-butylphosphankoordinierte Silber(I)-Pentenoat **15a** als Beispiel herangezogen.

Wie bereits beschrieben können mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie Geschwindigkeitskonstanten dynamischer Prozesse bestimmt werden. Dazu dient im Normalfall eine vollständige Linienformanalyse (CLA, Complete Lineshape Aalysis). Dieses Verfahren birgt jedoch für das Phosphan-Silber System einige Probleme, zum Einen gibt es mehr als einen dynamischen Prozess (siehe Abschnitt 3.3.2) und zum Anderen werden für die CLA mehrere Spektren oberhalb des Koaleszenzpunktes benötigt, [38] wobei nicht immer sichergestellt werden kann dass die bei tiefer Temperatur nachgewiesenen Komplexe noch vorliegen. [30] Die phosphankoordinierten Silber-



verbindungen bieten aber die Möglichkeit die Austauschparameter näherungsweise zu bestimmen da sie zwei Koaleszenzpunkte besitzen (Abb. 30).



**Abbildung 30.** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von **15a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zur Bestimmung der Koaleszenztemperaturen  $T_{C1}$  und  $T_{C2}$ .

Nach Ermittlung der Signalabstände bei langsamem Austausch errechnen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_{C1}$  und  $k_{C2}$  für die jeweiligen Koaleszenztemperaturen in Näherung wie folgt: [38]

$$k_c = \frac{\pi \Delta\nu}{\sqrt{2}} \quad (21)$$

$\Delta\nu$  entspricht dabei dem Abstand der koaleszierenden Signale in Hz. Für die beiden Koaleszenzpunkte werden folgende Werte gefunden:  $\Delta\nu_1 = 51.8$  und  $\Delta\nu_2 = 51.8$  Hz. Daraus ergibt sich für  $k_{C1}$  ein Wert von  $115.1 \text{ s}^{-1}$  und für  $k_{C2}$  ein Wert von  $1610.1 \text{ s}^{-1}$ . Die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  für die zwei Koaleszenztemperaturen  $T_{C1}$  und  $T_{C2}$  können durch Umstellen der Eyringgleichung (22) berechnet werden: [38, 39]

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (22)$$

$$\Delta G_C^\ddagger = 19.14 T_C \left( 10.32 + \log \frac{T_C}{k_C} \right) J mol^{-1} \quad (23)$$

$k_B$  = Boltzmannkonstante ( $1.3805 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$ )

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum ( $6.6256 \cdot 10^{-34} J s$ )

Durch Einsetzen der aus den Spektren erhaltenen Koaleszenztemperaturen und der weiter oben berechneten Werte für  $k_C$  in Gleichung 23 erhält man zwei freie Aktivierungsenthalpien. Der erste Koaleszenzpunkt  $T_{C1}$  wird bei 196 K beobachtet und der Zweite  $T_{C2}$  bei 238 K. Für  $\Delta G^\ddagger$  ergebe sich somit Werte von 44.157 ( $\Delta G_1^\ddagger$ ) und 39.564 kJ mol<sup>-1</sup> ( $\Delta G_2^\ddagger$ ). Über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (24) können nun mit Hilfe der freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  sowie die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  berechnet werden.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (24)$$

Für zwei unterschiedliche Temperaturen und den zugehörigen freien Aktivierungsenthalpien berechnen sich die Aktivierungsentropie und Aktivierungsenthalpie wie folgt:

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger}{T_{C2} - T_{C1}} \quad (25)$$

$$\Delta H^\ddagger = \Delta G_1^\ddagger + T_{C1} \Delta S^\ddagger = \Delta G_2^\ddagger + T_{C2} \Delta S^\ddagger \quad (26)$$

**Tabelle 16.**  $\Delta H^\ddagger$ - und  $\Delta S^\ddagger$ -Werte für die Verbindungen **15a** und  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$  ( $m = 1, 2, 3, 4$ )<sup>a)</sup> in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Verbindung	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
<b>15a</b>	20.41	-97.73
$[(^n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$	28.92	-84.71
$[(^n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$	48.21	-13.10
$[(^n\text{Bu}_3\text{P})_3\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$	47.96	27.37
$[(^n\text{Bu}_3\text{P})_4\text{Ag}]^+ \text{CH}_3\text{CO}_2^-$	46.26	32.50

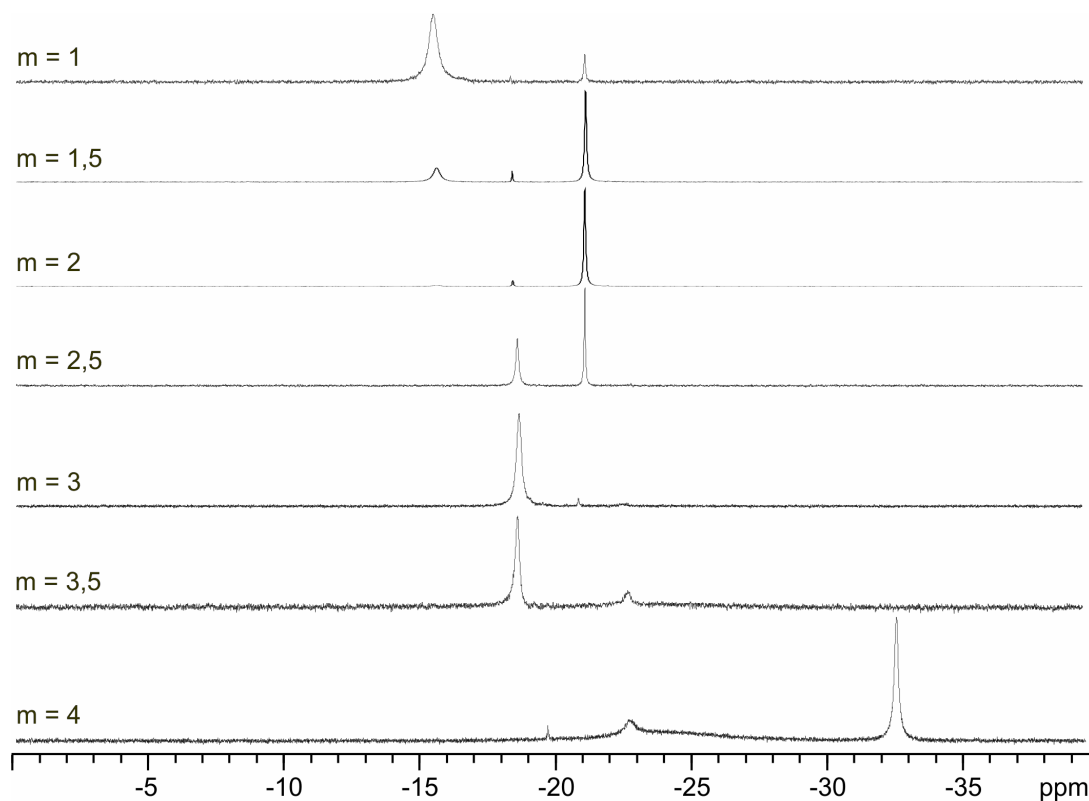
a) Die Werte wurden aus Referenz [30] entnommen.

Wie aus Tabelle 16 ersichtlich liegen die Werte für  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  für **15a** in etwa in der Größenordnung des einfach phosphankoordinierten Silberacetates, sind jedoch beide etwas kleiner. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Koordination der Doppelbindung an den Silberkern. Zum einen wird dadurch das System stabilisiert, was sich in der gesunkenen Aktivierungsenthalpie ausdrückt. Zum Anderen kommt es durch eine zusätzliche Koordination zu einer Verringerung der Freiheitsgrade am Silber was zu einer Verringerung der Aktivierungsentropie führt. Bereits aus dem Absinken der Koaleszenztemperaturen um rund 50 K zeigt sich auch, dass Austauschgeschwindigkeit durch die stabilisierende Wirkung der Doppelbindung zusätzlich beschleunigt wird.

### 3.5.3 Phosphankoordinierte Kupfer(I)-Verbindungen

Wie die Phosphan-Silber zeigen auch die Phosphan-Kupfer Verbindungen in Lösung einen schnellen Austausch der Phosphanliganden was zu gemittelten Resonanzsignalen in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren führt. Um auch diese System genauer zu untersuchen wurden die Acetate als Beispielsystem verwendet. Dazu wurde Kupfer(I)-Acetat mit unterschiedlichen stöchiometrischen Mengen an Tri-*n*-butylphosphan koordiniert und bei 178 K in deuteriertem Dichlormethan  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigen die Kupferkomplexe leider keine so deutliche Aufspaltung wie ihre Silber-Äquivalente. Kupfer besitzt zwar ebenso wie Silber zwei natürliche Isotope (natürliche Häufigkeit:  $^{63}\text{Cu}$ , 69.15 %;  $^{65}\text{Cu}$ , 30.85 %), [40] diese besitzen aber eine Kernspinzquantenzahl von  $1\frac{1}{2}$  und

somit ein Quadrupolmoment, was dazu führt dass man in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bis zu 100 Hz breite Singulets findet. [31]



**Abbildung 31.** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (202.5 MHz) von  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{CuO}_2\text{CCH}_3]$  ( $m = 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 178 K.

Aus Abbildung 31 ist ersichtlich, dass nicht wie eigentlich erwartet die Signale mit steigender Anzahl im Komplex nach höherem Feld verschoben werden, sondern man erkennt dass das vom zweifach zum dreifach koordinierten Komplex das Resonanzsignal tieffeldverschoben wird (Tab. 17). Bereits bei den äquivalenten Silberverbindungen ist nur ein minimaler Hochfeldshift zwischen diesen beiden Spezies zu erkennen. Dieses Verhalten ist nicht allein mit einer Entschirmung des Phosphorkerns zu erklären, bei schweren Elementen wie Phosphor beeinflussen auch noch andere Faktoren wie der Paramagnetische Beitrag die chemische Verschiebung. Ein weiterer Erklärungsansatz wäre die Bildung von Aggregaten bei den einfach und zweifach koordinierten Verbindungen, die durch die Koordination von drei Phosphanen nicht mehr möglich ist, doch allein anhand der vorliegenden Daten sind genauere Aussagen nur schwer zu treffen.

**Tabelle 17.** Auflistung der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Verschiebungen (202.5 MHz) der Komplexe  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{CuO}_2\text{CCH}_3]$  ( $m = 1, 2, 3$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 178 K.

Verbindung	$\delta$ / ppm
$[(^n\text{Bu}_3\text{P})\text{CuO}_2\text{CCH}_3]$	15.5
$[(^n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{CuO}_2\text{CCH}_3]$	21.1
$[(^n\text{Bu}_3\text{P})_3\text{CuO}_2\text{CCH}_3]$	18.7

Eine weitere Auffälligkeit ist in den Spektren mit 3.5 und 4 Äquivalenten Phosphan zu finden. In beiden Fällen kann keines der vorhandenen Signale dem Komplex  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_4\text{Cu}]^+(\text{O}_2\text{CCH}_3)^-$  zugeordnet werden. In dem Spektrum mit 4 Phosphanen zeigt das Signal bei -32.6 ppm freies  $^n\text{Bu}_3\text{P}$  an, wobei das Signal ungewöhnlich breit erscheint. Zusätzlich ist auch kein dreifach koordiniertes Kupfer(I)-Carboxylat mehr zu erkennen jedoch ein rund 900 Hz breites Signal in dem Bereich zwischen den Verschiebungen des dreifach koordinierten Komplexes und dem freien Phosphan (Abb. 31). Eine Erklärung für dieses Phänomen wäre, dass die Bildung des vierfach koordinierten Kupferkomplexes zwar stattfindet, dieser aber sehr kurzlebig ist und in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem dreifachkoordinierten Komplex und dem freien Phosphan befindet. Selbst am Gefrierpunkt des benutzten Lösungsmittels ist dieser Prozess zu schnell, um alle Spezies getrennt voneinander auflösen zu können. Eine Erklärung warum der vierfach koordinierte Komplex nicht wie beim Silber stabil zu sein scheint, könnte entweder sterische Gründe haben oder daran liegen, dass beim Silber(I)-Acetat das Anion leichter abgespalten werden kann als beim Kupfer(I)-Acetat.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte

#### 4.1.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in Glasgefäßen mittels Schlenk- bzw. Kanülentechnik in Inertgasatmosphäre (Argon 4.6; Stickstoff 5.0; Messer Griesheim) durchgeführt. Alle Glasapparaturen wurden vor der Benutzung im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon gespült. Falls nicht anders angegeben wurden alle Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei den lichtempfindlichen Silberverbindungen wurde zusätzlich unter Lichtausschluss gearbeitet.

Den Vakuumangaben entsprechen dabei folgende Drücke:

Ölpumpenvakuum:  $2 \cdot 10^{-4}$  bar

Membranpumpenvakuum:  $5 \cdot 10^{-3}$  bar

#### 4.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert.

Diethylether, Tetrahydrofuran und *n*-Hexan wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und Dichlormethan über Phosphorpentoxid. Ethanol wurde unter Rückfluss mit Natrium und Phthalsäurediethylester gekocht und anschließend über eine 8 cm Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert. Deuteriertes Chloroform sowie Dichlormethan wurde über Molekularsieb 4Å aufbewahrt.

Tri-*n*-butylphosphan wurde vor der Verwendung bei reduziertem Druck über eine 15 cm Vigreuxkolonne destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt. Triethylamin wurde über Kaliumhydroxid zum Rückfluss gekocht und anschließend in Schutzgasatmosphäre destilliert.

Hier nicht aufgeführte Ausgangsreagenzien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

#### 4.1.3 FT-IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer FT-Infrarot-Spektrometer (Typ Spectrum 1000) bzw. an einem Thermo Electron Corporation Infrarot-Spektrometer (Typ Nicolet IR 200) bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen. Für die Messungen von Feststoffen wurden KBr-Preßlinge hergestellt. Flüssigkeiten bzw. Öle wurden mittels NaCl-Platten vermessen.

#### 4.1.4 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit zwei Geräten der Firma Bruker (Typ Avance 250, Probenkopf: 5mm BBI Z-Gradient / Typ Avance III 500 MHz, Probenkopf: 5mm BBO Z-Gradient). Als deuterierte Lösungsmittel dienten D<sub>2</sub>O, d<sup>1</sup>-Chloroform, d<sup>2</sup>-Dichlormethan, d<sup>4</sup>-Methanol und d<sup>8</sup>-Toluol. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben. Falls nicht anders angegeben wurden alle Messungen bei einer Temperatur von 298 K durchgeführt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (250.130 / 500.303 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$  = 7.26), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta$  = 5.32), CD<sub>3</sub>OD ( $\delta$  = 3.31, 4.84); rel. Tetramethylsilan ( $\delta$  = 0.0).

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.895 / 125.813 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$  = 77.0), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta$  = 35.8), CD<sub>3</sub>OD ( $\delta$  = 49.1); rel. Tetramethylsilan ( $\delta$  = 0.0).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (99.386 MHz): rel. Tetramethylsilan ( $\delta$  = 0.0); extern.

**<sup>31</sup>P-NMR** (101.249 MHz / 202.528 MHz): rel. 85 %-ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $\delta$  = 0.0); rel. P(OMe)<sub>3</sub> mit ( $\delta$  = 139.0); extern.

#### 4.1.5 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Elementaranalysen der dargestellten Verbindungen erfolgte an dem Analysengerät *FLASH EA 1112 Series* der Fa. Thermo, sowie vereinzelt an einem *Vario EL* CHN-Analysator der Fa. Heraeus an der Professur für Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz.

Aufgrund der Empfindlichkeit der Tri-n-butylphosphan-kordinierten Silber(I)- und Kupfer(I)-Carboxylate kommt es mitunter zu größeren Abweichungen in den Elementaranalysen.

#### 4.1.6 TG

Für die thermogravimetrischen Analysen wurde ein Gerät der Firma Perkin-Elmer (Typ Pyris TGA 6) verwendet. Geheizt wurde unter einem Schutzgasstrom (Stickstoff, N<sub>2</sub>-Strom = 20 L/h) mit einer Heizrate von 8 °C/min. Die Auswertung der Daten erfolgte unter Benutzung der Pyris-Software (Pyris Thermal Analysis Version 3.81).

#### 4.1.7 DSC

Die differenzkalorimetrischen Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Typ Pyris DSC 6) unter einem Schutzgasstrom (Stickstoff, N<sub>2</sub>-Strom = 20 L/h) und mit einer Heizrate von 8 °C/min aufgenommen. Die Datenauswertung wurde mit der Pyris-Software (Pyris Thermal Analysis Version 3.81) durchgeführt. Die Angabe der Umwandlungsenthalpien erfolgt in J/g, bezogen auf die Einwaage der jeweiligen Verbindung.

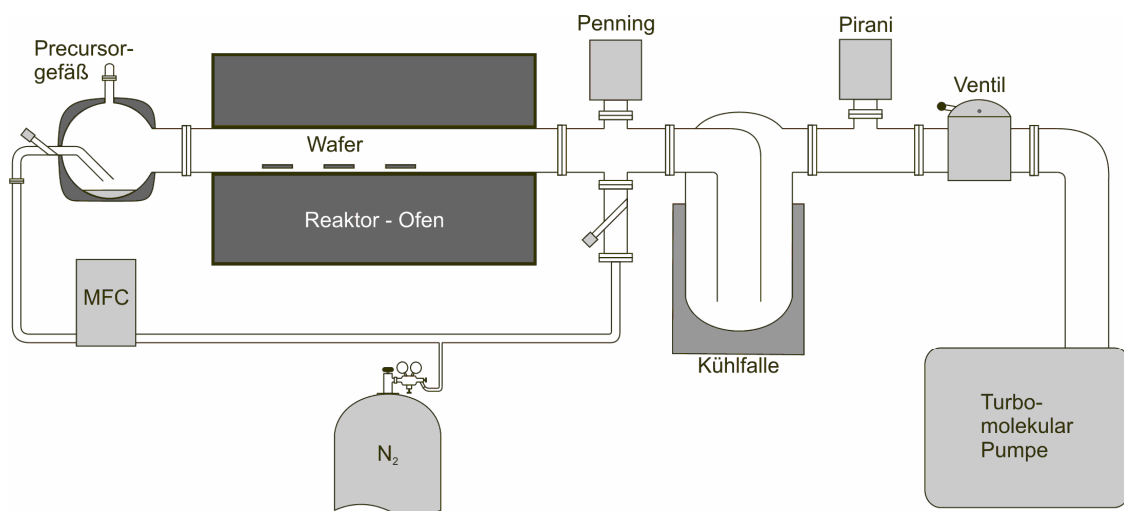
#### 4.1.8 Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte erfolgte mit einem Gerät des Typs MFB 595 010 der Firma Gallenkamp.



### 4.1.9 CVD-Reaktor

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt CVD-Versuche wurde ein horizontaler Heißwandreaktor benutzt. [34] Dieser besteht aus einem beheizbaren Precursorgefäß gefolgt von einem Quarzrohr in dem über eine Länge von 32 cm Waferstücke mit einem Heizer auf Temperaturen bis 600 °C erhitzt werden können. Daran schließt sich die Vakuumanlage an, bestehend aus einer Kühlfalle und einer Turbomolekularpumpe, welche in der Anlage Drücke bis  $3,5 \cdot 10^{-8}$  mbar ermöglicht. Die Druckkontrolle erfolgt je nach Vakuum mit einem Pirani- oder einem Penning-Vakuummeter. Zur Bestückung der Anlage kann direkt hinter dem Reaktor Stickstoff eingeleitet werden.



**Abbildung 32.** Schematischer Aufbau des horizontalen Heißwandreaktors.

### 4.1.10 Untersuchung der abgeschiedenen Schichten

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM) und energiedispersen Röntgenspektroskopie (EDX) wurden am Zentrum für Mikrotechnologie der TU Chemnitz durchgeführt.

## 4.2 Darstellung literaturbekannter Verbindungen

Die Synthesen von  $[\text{CuO}^t\text{Bu}]_4$  (**16**) erfolgten nach den Arbeitsvorschriften der zitierten Literatur. [41] Die phosphankoordinierten Kupfer(I)-Acetate wurden analog zu Referenz [20a] dargestellt. Die Synthese der Verbindungen **29** – **32** und **34** erfolgte in Anlehnung an Referenz [42] wie folgt:

### 4.2.1 Darstellung von $\text{EtO}_2\text{CC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (**29**)

In einem Schlenkrohr werden 12.2 g (89.4 mmol, 10 mL) Ethyloxalylchlorid (**26**) in 100 mL Diethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Danach wird ein Gemisch aus 8.8 g (90.0 mmol, 11.1 mL) Diallylamin (**27**) und 9.6 g (95.0 mmol, 13.1 mL) Triethylamin innerhalb von 15 Minuten zugetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Anschließend entfernt man das Kühlbad und rührt 2 Stunden bevor man die Lösung abfiltriert, zweimal mit je 40 ml Wasser wäscht und über Magnesiumsulfat trocknet. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als schwach gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 15.02 g (76.9 mmol, 86 % bezogen auf **26**).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (197.23) *ber.*: C, 60.90 %; H, 7.67 %; N, 7.10 %; *gef.*: C, 60.49 %; H, 7.73 %; N, 7.49 %. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3084 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2985 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2937 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as,Ester}}$  1736 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as,Amid}}$  1664 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$  1638 (Schulter) (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  1199 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  994 (w),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  931 (s).  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.29 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 – 3.95 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 4.26 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.12 – 5.21 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.65 – 5.76 (m, 2 H,  $=\text{CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 46.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 49.4 ( $\text{NCH}_2$ ), 61.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 118.4 ( $=\text{CH}_2$ ), 118.8 ( $=\text{CH}_2$ ), 131.4 ( $=\text{CH}$ ), 132.1 ( $=\text{CH}$ ), 161.6 (CON), 162.6 ( $\text{CO}_2$ ).

### 4.2.2 Darstellung von $\text{KO}_2\text{CC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (**31**)

In einem Rundkolben werden zu 14.85 g (75.3 mmol) Ethyl(diallylamido)oxalat (**29**), gelöst in 50 mL Ethanol, langsam 4.26 g (75.9 mmol) Kaliumhydroxid, gelöst in 15 mL Wasser gegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag zu bilden beginnt. Anschließend wird 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wird die Lösung im

Membranpumpenvakuum auf ca. 10 mL eingengt und das Produkt durch die Zugabe eines Ethanol/Diethylether-Gemisches ausgefällt, abfiltriert und zweimal mit 10 mL Hexan gewaschen. Nach der Entfernung letzter Lösungsmittelreste im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 11.75 g (56.7 mmol, 75 % bezogen auf **29**).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (207.27) *ber.*: C, 42.65 %; H, 5.37 %; N, 6.22 %; *gef.*: C, 42.79 %; H, 5.21 %; N, 6.13 %. **Smp.** 86 °C. **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3078 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$  1663 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as},\text{Amid}}$  1663 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as},\text{Carboxylat}}$  1600 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{s}}$  1381 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  998 (w),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  910 (s).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.82 – 3.95 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 5.05 – 5.13 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.66 – 5.86 (m, 2 H,  $=\text{CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 45.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 50.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 117.3 ( $=\text{CH}_2$ ), 117.6 ( $=\text{CH}_2$ ), 133.2 ( $=\text{CH}$ ), 135.6 ( $=\text{CH}$ ), 168.8 ( $\text{CON}$ ), 170.5 ( $\text{CO}_2\text{K}$ ).

#### 4.2.3 Darstellung von $\text{EtO}_2\text{CC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**30**)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Es werden 12.2 g (89.4 mmol, 10 mL) Ethyloxalylchlorid (**26**) mit 5.1 g (90.0 mmol, 6.8 mL) Allylamin (**28**) und 9.6 g (95.0 mmol, 13.2 mL) Triethylamin zur Reaktion gebracht. Man erhält eine hellgelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 7.5 g (47.7 mmol, 53 % bezogen auf **26**).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (157.17) *ber.*: C, 50.59 %; H, 7.27 %; N, 8.43 %; *gef.*: C, 50.07 %; H, 7.36 %; N, 8.09 %. **IR** ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$  3361 (m),  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3084 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2986 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2940 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as},\text{Ester}}$  1742 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as},\text{Amid}}$  1688 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$  1642 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$  1528 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CN}} + \tilde{\nu}_{\text{CC}} + \delta_{\text{NH}}$  1307 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  1194 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  1016 (w),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  925 (s).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.29 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.85 – 3.90 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 4.27 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.08 – 5.18 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.72 – 5.82 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ), 7.26 (bs, 1 H, NH).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 41.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 62.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 117.1 ( $=\text{CH}_2$ ), 132.6 ( $=\text{CH}$ ), 157.7 ( $\text{CON}$ ), 160.4 ( $\text{CO}_2$ ).

#### 4.2.4 Darstellung von $\text{KO}_2\text{CC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**32**)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Es werden 6.98 g (44.4 mmol) Ethyl(allylamido)oxalat (**30**) mit 2.52 g (45.0 mmol) Kaliumhydroxid zur Reaktion gebracht. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 4.95 g (29.6 mmol, 67 % bezogen auf **30**).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{KNO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  (167.20) *ber.*: C, 34.67 %; H, 3.88 %; N, 8.08 %; *gef.*: C, 33.85 %; H, 3.41 %; N, 7.47 %. **Smp.** 202 °C (Zersetzung). **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$  3396 (m),  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3083 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as,Amid}}$  1669 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as,Carboxylat}}$  1643 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{s}}$  1385 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  995 (w),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  919 (s).

#### 4.2.5 Darstellung von $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}(\text{O})\text{C})_2$ (**34**)

In einem Schlenkrohr werden 6.17 g (49.0 mmol, 4.17 mL) Oxalylchlorid (**19**) in 400 mL Diethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wird ein Gemisch aus 5.71 g (100.0 mmol, 7.5 mL) Allylamin (**28**) und 11.1 g (110.0 mmol, 15.2 mL) Triethylamin innerhalb von 10 Minuten zugetropft, wobei sich eine große Menge eines farblosen Niederschlags bildet. Dieser wird abfiltriert und mit je zweimal 100 mL Wasser, 15 mL Ethanol und 15 mL Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 7.14 g (42.5 mmol, 87 % bezogen auf **19**).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  (168.19) *ber.*: C, 57.13 %; H, 7.19%; N, 16.66 %; *gef.*: C, 56.89 %; H, 7.22 %; N, 16.63 %. **Smp.** 157 °C. **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$  3297 (vs),  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3082 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2979 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2937 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as}}$  1651 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$  1531 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  994 (m),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  918 (s).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.92 – 3.96 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 5.17 – 5.24 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.80 – 5.87 (m, 2 H,  $=\text{CH}$ ), 7.61 (bs, 2 H, NH).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 42.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 117.2 ( $=\text{CH}_2$ ), 132.7 ( $=\text{CH}$ ), 159.6 ( $\text{CON}$ ).

## 4.3 Synthesevorschriften

### Liste der dargestellten Verbindungen:

4.3.1 Darstellung von Silber(I)- und Kupfer(I)-Thiocarboxylaten.....	82
4.3.1.1 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgSC(O)CH}_3$ ] (6a).....	82
4.3.1.2 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_3\text{AgSC(O)CH}_3$ ] (6b).....	82
4.3.1.3 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgSC(O)C}_6\text{H}_5$ ] (7a).....	83
4.3.1.4 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_3\text{AgSC(O)C}_6\text{H}_5$ ] (7b).....	83
4.3.1.5 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{CuSC(O)CH}_3$ ] (8a).....	84
4.3.1.6 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_3\text{CuSC(O)CH}_3$ ] (8b).....	84
4.3.1.7 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{CuS(O)CC}_6\text{H}_5$ ] (9a).....	85
4.3.1.8 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_3\text{CuSC(O)C}_6\text{H}_5$ ] (9b).....	85
4.3.2 Darstellung von ungesättigten Silber(I)- und Kupfer (I)-Carboxylaten.....	86
4.3.2.1 Darstellung von [ $\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{CH=CH}_2$ ] (12).....	86
4.3.2.2 Darstellung von [ $\text{AgO}_2\text{C(CH}_2)_2\text{CH=CH}_2$ ] (13).....	87
4.3.2.3 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{CH=CH}_2$ ] (14a).....	87
4.3.2.4 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{C(CH}_2)_2\text{CH=CH}_2$ ] (15a).....	88
4.3.2.5 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{CH=CH}_2$ ] (14b).....	88
4.3.2.6 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{C(CH}_2)_2\text{CH=CH}_2$ ] (15b).....	89
4.3.2.7 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})\text{CuO}_2\text{CCH}_2\text{CH=CH}_2$ ] (17a).....	90
4.3.2.8 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})\text{CuO}_2\text{C(CH}_2)_2\text{CH=CH}_2$ ] (18a).....	90
4.3.2.9 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{CuO}_2\text{CCH}_2\text{CH=CH}_2$ ] (17b).....	91
4.3.2.10 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{CuO}_2\text{C(CH}_2)_2\text{CH=CH}_2$ ] (18b).....	91
4.3.3 Darstellung von Oxalsäurederivaten.....	92
4.3.3.1 Darstellung von $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22).....	92
4.3.3.2 Darstellung von $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH=CHSi(CH}_3)_3$ (23).....	93
4.3.3.3 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ ] (24a).....	93
4.3.3.4 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{CuO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ ] (24b).....	94
4.3.3.5 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH=CHSi(CH}_3)_3$ ] (25).....	94
4.3.3.6 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCON(CH}_2\text{CH=CH}_2)_2$ ] (33).....	95
4.3.3.7 Darstellung von [ $((n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Ag})_2(\text{CONCH}_2\text{CH=CH}_2)_2$ ] (35).....	96
4.3.4 Darstellung von Methoxyethoxyacetaten.....	96
4.3.4.1 Darstellung von [ $\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ] (37).....	96
4.3.4.2 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ] (38a).....	97
4.3.4.3 Darstellung von [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ] (38b).....	98
4.3.4.4 Darstellung von [ $\text{CuO}_2\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ] (39).....	98

### 4.3.1 Darstellung von Silber(I)- und Kupfer(I)-Thiocarboxylaten

#### 4.3.1.1 Darstellung von [(*n*Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>AgSC(O)CH<sub>3</sub>] (6a)

In einem Schlenkrohr werden 286 mg (2.00 mmol) Silberchlorid (**1a**) unter Schutzgas in 20 mL Diethylether suspendiert und 807 mg (4.00 mmol, 0.98 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zugetropft. Es wird 1.5 Stunden gerührt, bis man eine klare Lösung erhält. In einem weiteren Schlenkrohr werden 80 mg (2.00 mmol) Natriumhydroxid in 10 mL entgastem Wasser gelöst und 152 mg (2.00 mmol, 0.15 mL) Thioessigsäure (**4**) langsam zugetropft und zusätzliche 30 Minuten gerührt. Danach wird die organische Lösung mit Hilfe einer Kanüle in das Schlenkrohr mit der wässrigen Lösung überführt und 2 Stunden gerührt, dabei verfärbt sich die organische Phase rötlich. Anschließend wird die wässrige Phase entfernt und die organische zweimal mit 10 mL entgastem Wasser gewaschen und über Natriumcarbonat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als rotes Öl.

Ausbeute: 1.058 g (1.80 mmol, 90 % bezogen auf **1a**).

C<sub>26</sub>H<sub>57</sub>AgOP<sub>2</sub>S (587.61) *ber.*: C, 53.14 %; H, 9.78 %; *gef.*: C, 54.01 %; H, 9.77 %. **IR** (NaCl, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2957 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2930 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,s}}$  2871 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$  1635 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=S}}$  1089 (s). **<sup>1</sup>H-NMR** ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.84 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>/P<sup>*n*</sup>Bu<sub>3</sub>), 1.25 – 1.61 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>/P<sup>*n*</sup>Bu<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>COS). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 13.9 (CH<sub>3</sub>/P<sup>*n*</sup>Bu<sub>3</sub>), 24.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.0$  Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 37.2 (CH<sub>3</sub>COS), 210.1 (COS). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): -8.2 (AgP<sup>*n*</sup>Bu<sub>3</sub>). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 91.8$  °C,  $\vartheta_f = 248.0$  °C,  $\Delta m = 73.7$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 173 – 245 °C.

#### 4.3.1.2 Darstellung von [(*n*Bu<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>AgSC(O)CH<sub>3</sub>] (6b)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben. Es werden 191 mg (1.33 mmol) Silberchlorid (**1a**) mit 809 mg (4.00 mmol, 0.99 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**), sowie 53 mg (1.33 mmol) Natriumhydroxid und 101 mg (1.33 mmol, 0.10 mL) Thioessigsäure (**4**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein schwach gelbes öliges Produkt.

Ausbeute: 827 mg (1.05 mmol, 79 % bezogen auf **1a**).

$C_{38}H_{84}AgOP_3S$  (789.93) *ber.*: C, 57.78 %; H, 10.72 %; *gef.*: C, 57.34 %; H, 10.39 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2956 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2930 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{C=O}$  1634 (s),  $\tilde{\nu}_{C=S}$  1090 (s).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.85 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 27 H,  $CH_3/P^nBu_3$ ), 1.25 – 1.54 (m, 54 H,  $CH_2/P^nBu_3$ ), 2.43 (s, 3 H,  $CH_3COS$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.7 ( $CH_3/P^nBu_3$ ), 24.4 (d,  $^3J_{CP} = 13.0$  Hz,  $P(CH_2)_2CH_2$ ), 25.7 (d,  $^2J_{CP} = 8.2$  Hz,  $PCH_2CH_2CH_2$ ), 27.5 (d,  $^1J_{CP} = 4.8$  Hz,  $PCH_2(CH_2)_2$ ), 37.0 ( $CH_3COS$ ), 210.0 (COS).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): -15.1 ( $AgP^nBu_3$ ). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 85.3$  °C,  $\vartheta_f = 253.4$  °C,  $\Delta m = 80.1$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 165 – 255 °C.

#### 4.3.1.3 Darstellung von [ $(^nBu_3P)_2AgSC(O)C_6H_5$ ] (**7a**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben. Es werden 216 mg (1.51 mmol) Silberchlorid (**1a**) mit 610 mg (3.02 mmol, 0.74 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**), sowie 61 mg (1.53 mmol) Natriumhydroxid und 209 mg (1.51 mmol, 0.18 mL) Thiobenzoessäure (**5**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein hell gelbes öliges Produkt.

Ausbeute: 837 mg (1.29 mmol, 85 % bezogen auf **1a**).

$C_{31}H_{59}AgOP_2S$  (649.68) *ber.*: C, 57.31 %; H, 9.15 %; *gef.*: C, 56.80 %; H, 8.84 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{CH,aryl}$  3058 (w),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2955 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2929 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{C=C}$  1590 (s),  $\tilde{\nu}_{C=O}$  1568 (s),  $\tilde{\nu}_{C=S}$  916 (s),  $\gamma_{CH}$  775 (m),  $\gamma_{CH}$  693 (s).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.84 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 18 H,  $CH_3/P^nBu_3$ ), 1.26 – 1.66 (m, 36 H,  $CH_2/P^nBu_3$ ), 7.21 – 8.17 (m, 5 H,  $C_6H_5$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.7 ( $CH_3/P^nBu_3$ ), 24.5 (d,  $^3J_{CP} = 13.2$  Hz,  $P(CH_2)_2CH_2$ ), 25.3 (d,  $^2J_{CP} = 13.2$  Hz,  $PCH_2CH_2CH_2$ ), 27.5 (d,  $^1J_{CP} = 5.0$  Hz,  $PCH_2(CH_2)_2$ ), 127.2 ( $^{13}C$ ,  $C_6H_4$ ), 128.4 ( $^{13}C$ ,  $C_6H_4$ ), 130.1 ( $^{13}C$ ,  $C_6H_4$ ), 143.1 ( $^{13}C$ ,  $C_6H_4$ ), 205.1 (COS).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): -8.1 ( $AgP^nBu_3$ ); ( $CD_2Cl_2$ , 178 K): -8.5 (d,  $^1J_{^{31}P^{107}Ag} = 371.8$  Hz), -8.5 (d,  $^1J_{^{31}P^{109}Ag} = 427.6$  Hz).

#### 4.3.1.4 Darstellung von [ $(^nBu_3P)_3AgSC(O)C_6H_5$ ] (**7b**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben. Es werden 181 mg (1.26 mmol) Silberchlorid (**1a**) mit 767 mg (3.79 mmol, 0.94 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**), sowie 51 mg (1.26 mmol) Natriumhydroxid und 174 mg (1.26 mmol,

0.15 mL) Thiobenzoesäure (**5**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein gelbes öliges Produkt.

Ausbeute: 881 mg (1.03 mmol, 82 % bezogen auf **1a**).

$C_{43}H_{86}AgOP_3S \cdot 1/5CH_2Cl_2$  (852.00) *ber.*: C, 59.71 %; H, 10.02 %; *gef.*: C, 59.57 %; H, 10.41 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{CH,aryl}$  3057 (w),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2957 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2929 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{C=C}$  1586 (s),  $\tilde{\nu}_{C=O}$  1556 (s),  $\tilde{\nu}_{C=S}$  921 (s),  $\gamma_{CH}$  774 (m),  $\gamma_{CH}$  694 (s).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.86 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 27 H,  $CH_3/P^uBu_3$ ), 1.27 – 1.60 (m, 54 H,  $CH_2/P^uBu_3$ ), 7.20 – 8.19 (m, 5 H,  $C_6H_5$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.8 ( $CH_3/P^uBu_3$ ), 24.6 (d,  $^3J_{CP} = 12.3$  Hz,  $P(CH_2)_2CH_2$ ), 25.3 (d,  $^2J_{CP} = 8.6$  Hz,  $PCH_2CH_2CH_2$ ), 27.2 (d,  $^1J_{CP} = 5.5$  Hz,  $PCH_2(CH_2)_2$ ), 127.3 ( $^mC$ ,  $C_6H_4$ ), 128.2 ( $^oC$ ,  $C_6H_4$ ), 130.1 ( $^pC$ ,  $C_6H_4$ ), 143.6 ( $^iC$ ,  $C_6H_4$ ), 205.0 (COS).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): -14.9 ( $AgP^uBu_3$ ); ( $CD_2Cl_2$ , 178 K): -15.3 (d,  $^1J_{^{31}P^{107}Ag} = 272.6$  Hz), -15.3 (d,  $^1J_{^{31}P^{109}Ag} = 306.7$  Hz).

#### 4.3.1.5 Darstellung von [ $(^uBu_3P)_2CuSC(O)CH_3$ ] (**8a**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben. Es werden 190 mg (1.92 mmol) Kupfer(I)-Chlorid (**2**) mit 777 mg (3.84 mmol, 0.95 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**), sowie 77 mg (1.92 mmol) Natriumhydroxid und 146 mg (1.92 mmol, 0.14 mL) Thioessigsäure (**4**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein rotes öliges Produkt.

Ausbeute: 952 mg (1.75 mmol, 91 % bezogen auf **2**).

$C_{26}H_{57}CuOP_2S$  (543.29) *ber.*: C, 57.48 %; H, 10.58 %; *gef.*: C, 57.31 %; H, 10.32 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2957 (vs),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2930 (vs),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2871 (vs),  $\tilde{\nu}_{C=O}$  1630 (s),  $\tilde{\nu}_{C=S}$  1096 (s).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.85 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 18 H,  $CH_3/P^uBu_3$ ), 1.35 – 1.55 (m, 36 H,  $CH_2/P^uBu_3$ ), 2.41 (s, 3 H,  $CH_3COS$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.9 ( $CH_3/P^uBu_3$ ), 24.7 (bs,  $P(CH_2)_2CH_2$  /  $PCH_2CH_2CH_2$ ), 27.1 ( $PCH_2(CH_2)_2$ ), 36.8 ( $CH_3COS$ ), 208.3 (COS).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): -18.8 ( $CuP^uBu_3$ ). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 131.5$  °C,  $\vartheta_f = 270.2$  °C,  $\Delta m = 80.2$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 170 – 271 °C.

#### 4.3.1.6 Darstellung von [ $(^uBu_3P)_3CuSC(O)CH_3$ ] (**8b**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben. Es werden 125 mg (1.26 mmol) Kupfer(I)-Chlorid (**2**) mit 766 mg (3.78 mmol, 0.94 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**), sowie 51 mg (1.26 mmol) Natriumhydroxid und 96 mg (1.26 mmol,



0.09 mL) Thioessigsäure (**4**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein schwach gelbes öliges Produkt.

Ausbeute: 766 mg (1.03 mmol, 82 % bezogen auf **2**).

$C_{38}H_{84}CuOP_3S \cdot 1/4CH_2Cl_2$  (745.61) *ber.*: C, 59.91 %; H, 11.36 %; *gef.*: C, 60.25 %; H, 11.32 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2956 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2930 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{C=O}$  1633 (s),  $\tilde{\nu}_{C=S}$  1096 (s).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.86 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 27 H,  $CH_3/P^uBu_3$ ), 1.25 – 1.52 (m, 54 H,  $CH_2/P^uBu_3$ ), 2.41 (s, 3 H,  $CH_3COS$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.7 ( $CH_3/P^uBu_3$ ), 24.5 (d,  $^3J_{CP} = 12.0$  Hz,  $P(CH_2)_2\text{---}CH_2$ ), 25.0 (d,  $^2J_{CP} = 10.6$  Hz,  $PCH_2\text{---}CH_2CH_2$ ), 27.0 (d,  $^1J_{CP} = 4.3$  Hz,  $P\text{---}CH_2(CH_2)_2$ ), 36.8 ( $\text{---}CH_3COS$ ), 208.4 (COS).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): -21.3 ( $CuP^uBu_3$ ).

#### 4.3.1.7 Darstellung von $[(^uBu_3P)_2CuS(O)CC_6H_5]$ (**9a**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben. Es werden 175 mg (1.77 mmol) Kupfer(I)-Chlorid (**2**) mit 715 mg (3.54 mmol, 0.87 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**), sowie 71 mg (1.77 mmol) Natriumhydroxid und 244 mg (1.77 mmol, 0.21 mL) Thiobenzoessäure (**5**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein hellgelbes öliges Produkt.

Ausbeute: 980 mg (1.62 mmol, 92 % bezogen auf **2**).

$C_{31}H_{59}CuOP_2S$  (605.36) *ber.*: C, 61.51 %; H, 9.82 %; *gef.*: C, 61.33 %; H, 10.05 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=CH,aryl}$  3058 (w),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2960 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2932 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2869 (s),  $\tilde{\nu}_{C=C}$  1597 (s),  $\tilde{\nu}_{C=O}$  1559 (s),  $\tilde{\nu}_{C=S}$  921 (s),  $\gamma_{=CH}$  779 (m),  $\gamma_{=CH}$  685 (s).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.86 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 18 H,  $CH_3/P^uBu_3$ ), 1.31 – 1.59 (m, 36 H,  $CH_2/P^uBu_3$ ), 7.20 – 8.17 (m, 5 H,  $C_6H_5$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.7 ( $CH_3/P^uBu_3$ ), 24.5 (d,  $^3J_{CP} = 13.2$  Hz,  $P(CH_2)_2\text{---}CH_2$ ), 25.3 (d,  $^2J_{CP} = 11.8$  Hz,  $PCH_2\text{---}CH_2CH_2$ ), 27.5 (d,  $^1J_{CP} = 5.1$  Hz,  $P\text{---}CH_2(CH_2)_2$ ), 127.1 ( $^{13}C$ ,  $C_6H_4$ ), 128.3 ( $^{13}C$ ,  $C_6H_4$ ), 130.1 ( $^{13}C$ ,  $C_6H_4$ ), 143.1 ( $^{13}C$ ,  $C_6H_4$ ), 204.9 (COS).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): -19.4 ( $CuP^uBu_3$ ). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 105.5$  °C,  $\vartheta_f = 316.1$  °C,  $\Delta m = 87.2$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 161 – 303 °C.

#### 4.3.1.8 Darstellung von $[(^uBu_3P)_3CuSC(O)C_6H_5]$ (**9b**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben. Es werden 167 mg (1.69 mmol) Kupfer(I)-Chlorid (**2**) mit 1.02 g (5.06 mmol, 1.25 mL) Tri-*n*-

butylphosphan (**3**), sowie 68 mg (1.70 mmol) Natriumhydroxid und 234 mg (1.69 mmol, 0.20 mL) Thiobenzoesäure (**5**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein gelbes öliges Produkt.

Ausbeute: 1.28 g (1.58 mmol, 94 % bezogen auf **2**).

$C_{43}H_{86}CuOP_3S \cdot 1/4CH_2Cl_2$  (807.68) *ber.*: C, 62.67 %; H, 10.52 %; *gef.*: C, 62.56 %; H, 10.59 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{CH,aryl}$  3057 (w),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2961 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2929 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{C=C}$  1586 (s),  $\tilde{\nu}_{C=O}$  1560 (s),  $\tilde{\nu}_{C=S}$  929 (s),  $\gamma_{CH}$  773 (m),  $\gamma_{CH}$  694 (s).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.87 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 27 H,  $CH_3/P''Bu_3$ ), 1.27 – 1.50 (m, 54 H,  $CH_2/P''Bu_3$ ), 7.19 – 8.17 (m, 5 H,  $C_6H_5$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.8 ( $CH_3/P''Bu_3$ ), 24.6 (d,  $^3J_{CP} = 12.3$  Hz,  $P(CH_2)_2CH_2$ ), 25.3 (d,  $^2J_{CP} = 8.6$  Hz,  $PCH_2CH_2CH_2$ ), 27.2 (d,  $^1J_{CP} = 5.5$  Hz,  $PCH_2(CH_2)_2$ ), 127.3 ( $^mC$ ,  $C_6H_4$ ), 128.2 ( $^oC$ ,  $C_6H_4$ ), 130.0 ( $^pC$ ,  $C_6H_4$ ), 143.6 ( $^iC$ ,  $C_6H_4$ ), 204.6 (COS).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): -21.9 ( $CuP''Bu_3$ ).

### 4.3.2 Darstellung von ungesättigten Silber(I)- und Kupfer (I)-Carboxylaten

#### 4.3.2.1 Darstellung von $[AgO_2CCH_2CH=CH_2]$ (**12**)

In einem Schlenkrohr werden 5.00 g (29.4 mmol) Silbernitrat (**1b**) in 3.5 mL Acetonitril gelöst. In einem weiteren Schlenkrohr werden 2.58 g (30.0 mmol, 2.55 mL) 3-Butensäure (**10**) in 50 mL Ethanol gelöst und 3.00 g (29.6 mmol, 4.10 mL) Triethylamin langsam zugetropft. Nach kurzem Rühren wird die ethanolische Lösung mit Hilfe einer Kanüle in die Silbernitratlösung überführt. Das Produkt fällt als farbloser Feststoff aus. Die Suspension wird noch eine Stunde gerührt und anschließend inert filtriert. Nach dem Abtrennen des Filtrates wird der Feststoff jeweils zweimal mit 50 mL Ethanol und 20 mL Hexan gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Ölpumpenvakuum. Das erhaltene Produkt ist ein farbloser Feststoff, der in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich unter Lichteinstrahlung langsam braun verfärbt.

Ausbeute: 5.5 g (28.5 mmol, 97 % bezogen auf **1b**).

$C_4H_5AgO_2$  (192.95) *ber.*: C, 24.90 %; H, 2.61 %; *gef.*: C, 24.66 %; H, 2.64 %. **Smp.** 124 °C (Zersetzung). **IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{CH_2,as}$  3082 (w),  $\tilde{\nu}_{C=C}$  1639 (w),  $\tilde{\nu}_{C=O,as}$  1570 (vs),

$\tilde{\nu}_{\text{C=O,s}}$  1385 (s),  $\gamma_{\text{CH}}$  998 (w),  $\gamma_{\text{CH}_2}$  915 (m). **TGA** (8 K/min): 1. Stufe:  $\vartheta_i = 123.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_f = 156.0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 2.3\text{ }\%$ ; 2. Stufe:  $\vartheta_i = 156.0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_f = 215.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 18.2\text{ }\%$ ; 3. Stufe:  $\vartheta_i = 215.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_f = 606.0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 18.7\text{ }\%$ . **DSC** (8 K/min): Peak:  $200.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -78.3\text{ J/g}$ .

#### 4.3.2.2 Darstellung von $[\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ (**13**)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.2.1 beschrieben. Es werden 4.15 g (24.4 mmol) Silbernitrat (**1b**) mit 2.45 g (24.5 mmol, 2.5 mL) 4-Pentensäure (**11**) und 2.5 g (24.7 mmol, 3.5 mL) Triethylamin zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Produkt ist ein farbloser Feststoff, welcher sich nicht in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln löst.

Ausbeute: 4.55 g (21.98 mmol, 90.0 % bezogen auf **1b**).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{AgO}_2$  (206.98) *ber.*: C, 29.02 %; H, 3.41 %; *gef.*: C, 29.19 %; H, 3.42 %. **Smp.**  $93\text{ }^\circ\text{C}$  (Zersetzung). **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_2,\text{as}}$  3081 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2979 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2936 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{s}}$  2919 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$  1644 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O},\text{as}}$  1563 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O},\text{s}}$  1411 (s),  $\gamma_{\text{CH}}$  1000 (w),  $\gamma_{\text{CH}_2}$  913 (m). **TGA** (8 K/min): 1. Stufe:  $\vartheta_i = 92.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_f = 159.9\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 2.5\text{ }\%$ ; 2. Stufe:  $\vartheta_i = 159.9\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_f = 246.4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 38.7\text{ }\%$ ; 3. Stufe:  $\vartheta_i = 246.4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_f = 488.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 3.3\text{ }\%$ . **DSC** (8 K/min): Peak:  $218.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -80.3\text{ J/g}$ .

#### 4.3.2.3 Darstellung von $[(^n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ (**14a**)

In einem Schlenkrohr werden 2.00 g (10.36 mmol) Silber-3-butenolat (**12**) in 25 mL Dichlormethan suspendiert und 2.10 g (10.36 mmol, 2.56 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zugetropft. Der weiße Feststoff löst sich auf und man erhält eine farblose Lösung. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält ein hellbraunes öliges Produkt.

Ausbeute: 4.10 g (10.36 mmol, 100 % bezogen auf **12**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{AgO}_2\text{P}$  (395.27) *ber.*: C, 48.62 %; H, 8.16 %; *gef.*: C, 48.50 %; H, 8.28 %. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_2,\text{as}}$  3074 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2957 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2930 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{s}}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$  1639 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O},\text{as}}$  1565 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O},\text{s}}$  1379 (s),  $\gamma_{\text{CH}}$  996 (w),  $\gamma_{\text{CH}_2}$  905 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.88 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ , 9 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.30 – 1.66 (m, 18 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 3.08 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 5.02 – 5.09 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.98 – 6.07 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.5 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 15.4\text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 24.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 22.7\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 3.6\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 41.0

( $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 116.1 ( $=\text{CH}_2$ ), 133.8 ( $=\text{CH}$ ), 179.3 ( $\text{CO}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.0 (bd,  $^1J_{\text{PAg}} = 701.6$  Hz,  $\text{AgP}^n\text{Bu}_3$ ); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 183 K): -1.7 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{107}\text{Ag}} = 675.8$  Hz), -1.7 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{109}\text{Ag}} = 779.3$  Hz). **TGA** (8 K/min): 1. Stufe:  $\vartheta_i = 131.0$  °C,  $\vartheta_f = 184.9$  °C,  $\Delta m = 10.2$  %; 2. Stufe:  $\vartheta_i = 184.9$  °C,  $\vartheta_f = 278.9$  °C,  $\Delta m = 61.1$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung mehrerer exothermer und endothermer Prozesse zwischen 135 – 273 °C.

#### 4.3.2.4 Darstellung von [ $^n\text{Bu}_3\text{P}$ ] $\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ] (**15a**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.2.3 beschrieben. Es werden 2.00 g (9.66 mmol) Silber-4-pentenoat (**11**) mit 1.955 g (9.66 mmol, 2.38 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein schwach braunes öliges Produkt.

Ausbeute: 3.955 g (9.66 mmol, 100 % bezogen auf **11**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{AgO}_2\text{P}$  (409.29) *ber.*: C, 49.89 %; H, 8.37 %; *gef.*: C, 49.26 %; H, 8.16 %. **IR** ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3075 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2955 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2929 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{s}}$  2870 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$  1638 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as}}$  1556 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{s}}$  1392 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  1000 (w),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  907 (m).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.88 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.32 – 1.65 (m, 18 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 2.33 – 2.40 (m, 4 H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$ ), 4.89 – 5.02 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.83 – 5.90 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.5 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 14.5$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 24.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 21.8$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz,  $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 114.0 ( $=\text{CH}_2$ ), 138.4 ( $=\text{CH}$ ), 181.2 ( $\text{CO}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.8 ( $\text{AgP}^n\text{Bu}_3$ ); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 183 K): -1.0 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{107}\text{Ag}} = 673.0$  Hz), -1.0 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{109}\text{Ag}} = 776.6$  Hz). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 170.9$  °C,  $\vartheta_f = 186.1$  °C,  $\Delta m = 70.6$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 191 – 296 °C.

#### 4.3.2.5 Darstellung von [ $^n\text{Bu}_3\text{P}$ ] $\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ] (**14b**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.2.3 beschrieben. Es werden 2.00 g (10.36 mmol) Silber-3-butenolat (**10**) mit 4.19 g (20.73 mmol, 5.11 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein hellbraunes öliges Produkt.

Ausbeute: 6.19 g (10.36 mmol, 100 % bezogen auf **10**).

$C_{28}H_{59}AgO_2P_2$  (597.58) *ber.*: C, 56.28 %; H, 9.95 %; *gef.*: C, 55.74 %; H, 10.21 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=CH_2,as}$  3074 (w),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2953 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2929 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{C=C}$  1639 (w),  $\tilde{\nu}_{C=O,as}$  1565 (vs),  $\tilde{\nu}_{C=O,s}$  1378 (m),  $\gamma_{=CH}$  995 (w),  $\gamma_{=CH_2}$  906 (m).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.86 (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 18 H,  $CH_3/P^nBu_3$ ), 1.31 – 1.54 (m, 36 H,  $CH_2/P^nBu_3$ ), 2.97 (dt,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.3$  Hz, 2 H,  $CH_2CO_2$ ), 4.89 – 4.99 (m, 2 H,  $=CH_2$ ), 6.00 – 6.09 (m, 1 H,  $=CH$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.7 ( $CH_3/P^nBu_3$ ), 24.3 (d,  $^3J_{CP} = 11.8$  Hz,  $P(CH_2)_2CH_2$ ), 25.1 (d,  $^2J_{CP} = 10.9$  Hz,  $PCH_2CH_2CH_2$ ), 27.5 ( $PCH_2(CH_2)_2$ ), 43.2 ( $CH_2CO_2$ ), 114.4 ( $=CH_2$ ), 135.7 ( $=CH$ ), 176.2 ( $CO_2$ ).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): -6.5 ( $AgP^nBu_3$ ); ( $CD_2Cl_2$ , 183 K): -4.9 (d,  $^1J_{^{31}P^{107}Ag} = 475.5$  Hz), -4.9 (d,  $^1J_{^{31}P^{109}Ag} = 551.8$  Hz). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 128.6$  °C,  $\vartheta_f = 265.8$  °C,  $\Delta m = 80.7$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 134 – 267 °C.

#### 4.3.2.6 Darstellung von [ $(^nBu_3P)_2AgO_2C(CH_2)_2CH=CH_2$ ] (**15b**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.2.3 beschrieben. Es werden 2.00 g (9.66 mmol) Silber-4-pentenoat (**11**) mit 3.91 g (19.32 mmol, 4.77 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein leicht bräunliches öliges Produkt.

Ausbeute: 5.91 g (9.66 mmol, 100 % bezogen auf **11**).

$C_{29}H_{61}AgO_2P_2 \cdot 1/5CH_2Cl_2$  (611.61) *ber.*: C, 55.06 %; H, 9.71 %; *gef.*: C, 54.72 %; H, 9.14 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=CH_2,as}$  3073 (w),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2953 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2930 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2872 (s),  $\tilde{\nu}_{C=C}$  1638 (w),  $\tilde{\nu}_{C=O,as}$  1564 (vs),  $\tilde{\nu}_{C=O,s}$  1388 (s),  $\gamma_{=CH}$  1002 (w),  $\gamma_{=CH_2}$  904 (m).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.86 (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 18 H,  $CH_3/P^nBu_3$ ), 1.31 – 1.56 (m, 36 H,  $CH_2/P^nBu_3$ ), 2.23 – 2.37 (m, 4 H,  $(CH_2)_2CO_2$ ), 4.83 – 5.00 (m, 2 H,  $=CH_2$ ), 5.84 – 5.92 (m, 1 H,  $=CH$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.7 ( $CH_3/P^nBu_3$ ), 24.3 (d,  $^3J_{CP} = 10.0$  Hz,  $P(CH_2)_2CH_2$ ), 25.1 (d,  $^2J_{CP} = 10.0$  Hz,  $PCH_2CH_2CH_2$ ), 27.5 ( $PCH_2(CH_2)_2$ ), 31.2 ( $CH_2CH_2CO_2$ ), 37.1 ( $CH_2CO_2$ ), 113.3 ( $=CH_2$ ), 139.6 ( $=CH$ ), 178.4 ( $CO_2$ ).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): -6.5 ( $AgP^nBu_3$ ); ( $CD_2Cl_2$ , 183 K): -7.9 (d,  $^1J_{^{31}P^{107}Ag} = 436.0$  Hz), -7.9 (d,  $^1J_{^{31}P^{109}Ag} = 504.1$  Hz). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 98.2$  °C,  $\vartheta_f = 276.5$  °C,  $\Delta m = 82.0$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 134 – 267 °C.

#### 4.3.2.7 Darstellung von $[(n\text{Bu}_3\text{P})\text{CuO}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ (**17a**)

In einem Schlenkrohr werden 510 mg (3.73 mmol) Kupfer(I)-*tert*-Butanolat (**16**) in einem Gemisch aus 25 mL Tetrahydrofuran und 10 mL Diethylether gelöst und 321 mg (3.73 mmol, 0.32 mL) 3-Butensäure (**10**) zugetropft, es erfolgt ein Farbumschlag von braungelb nach hellblau. Danach wird eine Stunde gerührt und anschließend 755 mg (3.73 mmol, 0.92 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zugegeben und wiederum eine Stunde gerührt, wobei sich die Lösung entfärbt. Nachdem das Lösungsmittel und das flüchtige Nebenprodukt *tert*-Butanol im Ölpumpenvakuum entfernt wurden, erhält man das farblose wachsartige Produkt.

Ausbeute: 1.31 g (3.73 mmol, 100 % bezogen auf **16**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{CuO}_2\text{P}$  (350.94) *ber.*: C, 54.76 %; H, 9.19 %; *gef.*: C, 54.87 %; H, 8.95 %. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3075 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_3,\text{as}}$  2958 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_3,\text{as}}$  2932 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_3,\text{s}}$  2871 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as}}$  1631 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{s}}$  1411 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  996 (w),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  911 (m).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.35 – 1.60 (m, 18 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 3.13 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 5.16 – 5.20 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.88 – 5.96 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.7 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.4 ( $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.6 ( $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 38.7 ( $\underline{\text{CH}_2\text{CO}_2}$ ), 118.8 ( $=\text{CH}_2$ ), 129.8 ( $=\text{CH}$ ), 176.2 ( $\text{CO}_2$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -15.4 (bs,  $\text{CuP}^n\text{Bu}_3$ ). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 77.9$  °C,  $\vartheta_f = 375.2$  °C,  $\Delta m = 79.8$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 105 – 299 °C.

#### 4.3.2.8 Darstellung von $[(n\text{Bu}_3\text{P})\text{CuO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ (**18a**)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.2.7 beschrieben. Es werden 310 mg (2.27 mmol) Kupfer(I)-*tert*-Butanolat (**16**) mit 230 mg (2.3 mmol, 0.23 mL) 4-Pentensäure (**11**) und 460 mg (4.56 mmol, 3.53 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein farbloses wachsartiges Produkt.

Ausbeute: 985 mg (2.27 mmol, 100 % bezogen auf **16**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{CuO}_2\text{P}$  (364.79) *ber.*: C, 55.95 %; H, 9.39 %; *gef.*: C, 55.27 %; H, 8.83 %. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3076 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_3,\text{as}}$  2958 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_3,\text{as}}$  2930 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_3,\text{s}}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as}}$  1625 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{s}}$  1416 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  1000 (w),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  909 (m).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.32 – 1.56 (m, 18 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 2.30 – 2.61 (m, 4 H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$ ), 4.81 – 5.00 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.74 – 5.82 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.8

(CH<sub>3</sub>/P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>), 24.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.3 Hz, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.3 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.2 (PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 35.6 (bs, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 112.4 (=CH<sub>2</sub>), 136.1 (=CH), 178.5 (CO<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): -14.7 (bs, CuP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>). TGA (8 K/min):  $\vartheta_i$  = 107.1 °C,  $\vartheta_f$  = 333.0 °C, Δm = 80.9 %. DSC (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 115 – 307 °C.

#### 4.3.2.9 Darstellung von [(<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>] (17b)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.2.7 beschrieben. Es werden 980 mg (7.17 mmol) Kupfer(I)-*tert*-Butanolat (**16**) mit 617 mg (7.17 mmol, 0.62 mL) 3-Butensäure (**10**) und 2.90 g (14.34 mmol, 3.53 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein farbloses wachsartiges Produkt.

Ausbeute: 3.96 g (7.16 mmol, 100 % bezogen auf **16**).

C<sub>28</sub>H<sub>59</sub>CuO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (553.26) *ber.*: C, 60.79 %; H, 10.75 %; *gef.*: C, 60.57 %; H, 10.61 %. IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_2, \text{as}}$  3078 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}, \text{as}}$  2957 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}, \text{as}}$  2930 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}, \text{s}}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}, \text{as}}$  1714 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$  1639 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}, \text{s}}$  1463 (s),  $\gamma_{\text{CH}}$  1004 (w),  $\gamma_{\text{CH}_2}$  908 (m). <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>/P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>), 1.34 – 1.50 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>/P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>), 3.11 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 5.14 – 5.18 (m, 2 H, =CH<sub>2</sub>), 5.89 – 5.97 (m, 1 H, =CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 13.8 (CH<sub>3</sub>/P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>), 24.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.8 Hz, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.2 (PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 39.2 (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 118.3 (=CH<sub>2</sub>), 130.5 (=CH), 175.8 (CO<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): -22.0 (CuP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>). TGA (8 K/min):  $\vartheta_i$  = 83.2 °C,  $\vartheta_f$  = 375.1 °C, Δm = 87.9 %. DSC (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 113 – 286 °C.

#### 4.3.2.10 Darstellung von [(<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>] (18b)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.2.7 beschrieben. Es werden 650 mg (4.76 mmol) Kupfer(I)-*tert*-Butanolat (**16**) mit 476 mg (4.76 mmol, 0.49 mL) 4-Pentensäure (**11**) und 1.92 mg (9.52 mmol, 2.35 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein farbloses wachsartiges Produkt.

Ausbeute: 2.70 g (4.76 mmol, 100 % bezogen auf **16**).

C<sub>29</sub>H<sub>61</sub>CuO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (567.29) *ber.*: C, 61.40 %; H, 10.84 %; *gef.*: C, 61.31 %; H, 10.28 %. IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_2, \text{as}}$  3079 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}, \text{as}}$  2958 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}, \text{as}}$  2931 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH}, \text{s}}$  2872 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}, \text{as}}$  1727 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$  1642 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}, \text{s}}$  1462 (s),  $\gamma_{\text{CH}}$  1002 (w),  $\gamma_{\text{CH}_2}$  910 (m). <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>):

0.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.34 – 1.52 (m, 36 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 2.28 – 2.56 (m, 4 H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$ ), 4.92 – 5.10 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.74 – 5.85 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.7 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 24.9 ( $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 28.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 33.3 ( $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 115.4 ( $=\text{CH}_2$ ), 136.6 ( $=\text{CH}$ ), 177.1 ( $\text{CO}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -21.5 ( $\text{CuP}^n\text{Bu}_3$ ). TGA (8 K/min):  $\vartheta_i = 93.0$  °C,  $\vartheta_f = 365.0$  °C,  $\Delta m = 87.1$  %. DSC (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen schmalen endothermen Prozess zwischen 114 – 335 °C.

### 4.3.3 Darstellung von Oxalsäurederivaten

#### 4.3.3.1 Darstellung von $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22)

In einem Schlenkrohr werden 7.39 g (58.7 mmol, 5 mL) Oxalylchlorid (**19**) in 50 mL Diethylether gelöst und auf -20 °C abgekühlt. Dann werden 3.41 g (58.6 mmol, 4 mL) Allylalkohol (**20**) innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Anschließend entfernt man das Kühlbad, rührt etwa 2 Stunden weiter und erhitzt die Lösung am Ende kurz zum Sieden. Danach wird das Reaktionsgemisch in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und 2 g (111.1 mmol, 2 mL) Wasser zugegeben. Das Kühlbad wird entfernt, 2 Stunden gerührt und kurz zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das erhaltene Produkt ist als Monohydrat eine farblose Flüssigkeit, nach längerer Standzeit und Zufuhr von Luftfeuchtigkeit kristallisiert das Dihydrat der Verbindung aus.

Ausbeute: 8.7 g (55.3 mmol, 89 % bezogen auf **20**).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (130.10 + 36.03) *ber.*: C, 36.15 %; H, 6.07 %; *gef.*: C, 36.79 %; H, 5.26 %. IR (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$  3491 (m),  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3090 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as},\text{Säure}}$  1771 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as},\text{Ester}}$  1747 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$  1649 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{COC}}$  1180 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  995 (w),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  945 (s).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.75 – 4.85 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.32 – 5.51 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.87 – 6.05 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ), 9.86 (s, 1 H, OH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 67.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 120.3 ( $=\text{CH}_2$ ), 130.2 ( $=\text{CH}$ ), 158.1 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 158.7 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ).



#### 4.3.3.2 Darstellung von $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ (**23**)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.3.1 beschrieben. Es werden 4.23 g (33.6 mmol, 2.86 mL) Oxalylchlorid (**19**) mit 4.38 g (33.5 mmol, 5.16 mL) *trans*-Trimethylsilyllallylalkohol (**21**) und 1 g (55.6 mmol, 1 mL) Wasser zur Reaktion gebracht. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 5.11 g (25.3 mmol, 75 % bezogen auf **21**).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Si}$  (202.28) *ber.*: C, 47.50 %; H, 6.98 %; *gef.*: C, 47.13 %; H, 7.01%. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$  3490 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as,Säure}}$  1768 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as,Ester}}$  1743 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$  1649 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{COC}}$  1175 (s).  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.07 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.75 – 4.81 (m, 3 H,  $\text{OCH}_2 / =\text{CHSi}$ ), 6.04 – 6.07 (m, 1 H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 10.60 (s, 1 H, OH).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -1.5 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 70.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 136.6 ( $=\text{CHSi}$ ), 136.8 ( $=\text{CH}$ ), 157.7 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 159.1 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) -6.6 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 4.3.3.3 Darstellung von $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ (**24a**)

In einem Schlenkrohr werden 2.54 g (15.0 mmol) Silbernitrat (**1b**) in 50 mL Diethylether suspendiert und 6.1 g (30.0 mmol, 7.4 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zugetropft. Das Silbernitrat löst sich auf, und man erhält eine farblose Lösung. In einem zweiten Schlenkrohr werden 2.22 g (15.0 mmol) Oxalsäuremonoallylester (Monohydrat) (**22**) in 15 mL Diethylether gelöst und 1.52 g (15 mmol, 2.1 mL) Triethylamin langsam zugetropft. Nach jeweils 30 Minuten Rühren werden beide Lösungen vereinigt und wiederum 2 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung dreimal mit 15 mL Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält ein schwach braunes öliges Produkt.

Ausbeute: 9.18 g (14.3 mmol, 95 % bezogen auf **1b**).

$\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{AgO}_4\text{P}_2$  (641.59) *ber.*: C, 54.29 %; H, 9.27 %; *gef.*: C, 54.06 %; H, 8.98 %. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3082 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2957 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2930 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,s}}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as}}$  1741 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$  1648 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as}}$  1619 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,s}}$  1380 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{COC}}$  1172 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  1032 (w),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  911 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.81 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.25 – 1.55 (m, 36 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 4.56 – 4.61 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.08 – 5.29 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.78 – 5.97 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.4 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.0 (bs,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 24.5 (bs,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 65.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 118.3 ( $=\text{CH}_2$ ), 131.6 ( $=\text{CH}$ ), 162.7 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 163.0 ( $\text{CO}_2\text{Ag}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -4.8 (bs,  $\text{AgP}^n\text{Bu}_3$ ); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 183

K): -5.1 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{107}\text{Ag}} = 472.1$  Hz), -5.1 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{109}\text{Ag}} = 546.3$  Hz). **TGA** (8 K/min): Stufe 1:  $\vartheta_i = 128.1$  °C,  $\vartheta_f = 226.4$  °C,  $\Delta m = 41.6$  %; Stufe 2:  $\vartheta_i = 226.4$  °C,  $\vartheta_f = 276.3$  °C,  $\Delta m = 36.8$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen endothermen Prozess zwischen 139 – 288 °C.

#### 4.3.3.4 Darstellung von [ $^n\text{Bu}_3\text{P}$ ] $_2\text{CuO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ] (**24b**)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.3.3 beschrieben. Es werden 1.90 g (19.2 mmol) Kupfer(I)-Chlorid (**2**) mit 7.77 g (38.4 mmol, 9.5 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**), sowie 2.84 g (19.2 mmol) Oxalsäuremonoallylester (Monohydrat) (**22**) mit 1.94 g (19.2 mmol, 2.7 mL) Triethylamin zur Reaktion gebracht. Man erhält ein farbloses öliges Produkt.

Ausbeute: 10.87 g (18.2 mmol, 95 % bezogen auf **2**).

$\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{CuO}_4\text{P}_2$  (597.27) *ber.*: C, 58.32 %; H, 9.96 %; *gef.*: C, 57.83 %; H, 10.31 %. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2957 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2930 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,s}}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as}}$  1733 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as}}$  1638 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,s}}$  1463 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{COC}}$  1173 (s),  $\gamma_{\text{=CH}}$  1005 (w),  $\gamma_{\text{=CH}_2}$  907 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.81 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.25 – 1.55 (m, 36 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 4.65 – 4.70 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.17 – 5.37 (m, 2 H,  $\text{=CH}_2$ ), 5.93 – 6.13 (m, 1 H,  $\text{=CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.8 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.7 (bs,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$  /  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 65.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 118.4 ( $\text{=CH}_2$ ), 132.2 ( $\text{=CH}$ ), 163.1 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 163.7 ( $\text{CO}_2\text{Cu}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -20.7 ( $\text{CuP}^n\text{Bu}_3$ ). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 122.8$  °C,  $\vartheta_f = 327.8$  °C,  $\Delta m = 87.9$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen endothermen Prozess zwischen 137 – 349 °C.

#### 4.3.3.5 Darstellung von [ $^n\text{Bu}_3\text{P}$ ] $_2\text{AgO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ ] (**25**)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.3.3 beschrieben. Es werden 4.2 g (24.7 mmol) Silbernitrat (**1b**) mit 10.0 g (49.4 mmol, 12.2 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**), sowie 5.0 g (24.7 mmol) Oxalsäuremono-*trans*-Trimethylsilylallylester (**21**) mit 2.5 g (24.7 mmol, 3.4 mL) Triethylamin zur Reaktion gebracht. Man erhält ein farbloses öliges Produkt.

Ausbeute: 15.98 g (22.4 mmol, 91 % bezogen auf **1b**).

$\text{C}_{32}\text{H}_{67}\text{AgO}_4\text{P}_2\text{Si}$  (713.77) *ber.*: C, 53.85 %; H, 9.46 %; *gef.*: C, 53.38 %; H, 9.45 %. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2956 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2929 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,s}}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as}}$  1730 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as}}$  1621 (s),

$\tilde{\nu}_{\text{C=O,s}}$  1380 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{COC}}$  1173 (s).  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -0.01 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.86 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.34 – 1.65 (m, 36 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 4.61 – 4.67 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.43 – 6.17 (m, 2 H,  $\text{CH=CHSi}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -1.6 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.2 (bs,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 24.8 (bs,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.6 ( $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 67.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 133.2 ( $=\text{CH}_2$ ), 139.4 ( $=\text{CH}$ ), 163.5 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 164.4 ( $\text{CO}_2\text{Ag}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -4.2 (bd,  $^1J_{\text{PAg}} = 378.7$  Hz,  $\text{AgP}^n\text{Bu}_3$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) -7.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). **TGA** (8 K/min): Stufe 1:  $\vartheta_i = 120.6$  °C,  $\vartheta_f = 221.1$  °C,  $\Delta m = 41.6$  %; Stufe 2:  $\vartheta_i = 221.1$  °C,  $\vartheta_f = 280.7$  °C,  $\Delta m = 32.2$  %. **DSC** (8 K/min): 1. Peak: 165.5 °C,  $\Delta H = 77.8$  J/g; 2. Peak: 243.3 °C,  $\Delta H = -49.6$  J/g.

#### 4.3.3.6 Darstellung von $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCON}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$ (**33**)

In einem Schlenkrohr werden 828 mg (4.87 mmol) Silbernitrat (**1b**) in 30 mL Diethylether suspendiert und 1.97 g (9.75 mmol, 2.4 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zugetropft. Nachdem sich das Silbernitrat vollständig gelöst hat, wird 1 g (4.87 mmol) Kalium(diallylamido)oxalat (**31**) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wird die Lösung dreimal mit 10 mL Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält ein schwach braunes öliges Produkt.

Ausbeute: 3.11 g (4.67 mmol, 94 % bezogen auf **1b**).

$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{AgNO}_3\text{P}_2$  (680.67) *ber.*: C, 56.46 %; H, 9.48 %; N, 2.06 %; *gef.*: C, 56.35 %; H, 9.73 %; N, 2.29 %. **IR** ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CH}_2,\text{as}}$  3077 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2957 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2930 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{a}}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O},\text{as}}$  1643 (w),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O},\text{as}}$  1600 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O},\text{s}}$  1414 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$  1378 (s),  $\gamma_{\text{CH}}$  1001 (w),  $\gamma_{\text{CH}_2}$  912 (s).  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.37 – 1.63 (m, 36 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 3.95 – 4.02 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.13 – 5.20 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.71 – 5.89 (m, 2 H,  $=\text{CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.6 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 24.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 17.3$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.7 ( $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 45.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 50.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 117.5 ( $=\text{CH}_2$ ), 117.8 ( $=\text{CH}_2$ ), 132.5 ( $=\text{CH}$ ), 133.9 ( $=\text{CH}$ ), 168.0 ( $\text{CON}$ ), 169.5 ( $\text{CO}_2\text{Ag}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -4.2 (bd,  $^1J_{\text{PAg}} = 487.7$  Hz,  $\text{AgP}^n\text{Bu}_3$ ); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 183 K): -5.4 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{107}\text{Ag}} = 474.5$  Hz), -5.4 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{109}\text{Ag}} = 538.2$  Hz). **TGA** (8 K/min): Stufe 1:  $\vartheta_i = 172.4$  °C,  $\vartheta_f = 251.4$  °C,  $\Delta m = 32.6$  %; Stufe 2:  $\vartheta_i = 241.4$  °C,  $\vartheta_f = 294.7$  °C,  $\Delta m = 47.3$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen endothermen Prozess zwischen 161 – 278 °C.

#### 4.3.3.7 Darstellung von $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Ag}]_2(\text{CONCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (**35**)

In einem Schlenkrohr werden 534 mg (3.14 mmol) Silbernitrat (**1b**) in 20 mL Diethylether suspendiert und 1.27 g (6.28 mmol, 1.55 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zugetropft. Das Silbernitrat löst sich auf und man erhält eine farblose Lösung. In einem zweiten Schlenkrohr werden 264 mg (1.57 mmol) Oxalsäure(monoallyl)diamid (**33**) und 352 mg (3.14 mmol) Kalium-*tert*-Butanolat in 50 mL Dichlormethan gelöst. Nach jeweils 30 Minuten Rühren werden beide Lösungen vereinigt und noch 2 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung dreimal mit 10 mL Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält ein schwach braunes öliges Produkt.

Ausbeute: 3.49 g (2.93 mmol, 93 % bezogen auf **1b**).

$\text{C}_{56}\text{H}_{118}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4$  (1191.18) *ber.*: C, 56.47 %; H, 9.99 %; N, 2.35 %; *gef.*: C, 56.02 %; H, 9.77 %; N, 2.63 %. **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{=\text{CH}_2,\text{as}}$  3074 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2958 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{as}}$  2929 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{CH},\text{a}}$  2871 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O},\text{as}}$  1639 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$  1597 (s),  $\gamma_{=\text{CH}}$  1005 (m),  $\gamma_{=\text{CH}_2}$  907 (s).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.86 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 36 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.32 – 1.64 (m, 72 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 3.85 – 3.91 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.11 – 5.27 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.73 – 5.83 (m, 2 H,  $=\text{CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.6 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.7$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 24.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15.4$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 41.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 117.1 ( $=\text{CH}_2$ ), 132.6 ( $=\text{CH}$ ), 159.4 ( $\text{CON}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -5.0 (bs,  $\text{AgP}^n\text{Bu}_3$ ); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 183 K): -7.9 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{107}\text{Ag}} = 425.1$  Hz), -7.9 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{109}\text{Ag}} = 491.8$  Hz). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 124.2$  °C,  $\vartheta_f = 297.5$  °C,  $\Delta m = 81.4$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen endothermen Prozess zwischen 131 – 275 °C.

#### 4.3.4 Darstellung von Methoxyethoxyacetaten

##### 4.3.4.1 Darstellung von $[\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]$ (**37**)

In einem Schlenkrohr werden 20.00 g (118 mmol) Silbernitrat (**1b**) in 15 mL Acetonitril gelöst und 200 mL Ethanol zugegeben. Anschließend überführt man die Lösung langsam in ein zweites Schlenkrohr in dem 20.12 g (150 mmol, 17.1 mL) 2-(2-Methoxyethoxy)essigsäure (**36**) und 9.60 g (130 mmol, 13.2 mL) Triethylamin in 250 mL Ethanol gelöst wurden. Die Lösung wird anschließend auf 0 °C abgekühlt und eine Stunde

gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Um die Fällung zu vervollständigen wurde das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei -30 °C aufbewahrt und der Feststoff anschließend mithilfe eines Büchnertrichters abfiltriert und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 24.6 g (102 mmol, 87 % bezogen auf **1b**).

$C_5H_9AgO_4$  (240.99) *ber.*: C, 24.92 %; H, 3.76 %; *gef.*: C, 24.65 %; H, 3.66 %. **Smp.** 132 °C. **IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{C=O,as}$  1599 (vs),  $\tilde{\nu}_{C=O,s}$  1331(s),  $\tilde{\nu}_{COC,as}$  1091 (s).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 3.32 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 3.52 – 3.69 (m, 4 H,  $OC_2H_4O$ ), 4.13 (s, 2 H,  $CH_2CO_2$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 58.7 ( $OCH_3$ ), 70.2 ( $OC_2H_4O$ ), 70.8 ( $OC_2H_4O$ ), 71.9 ( $CH_2CO_2$ ), 175.0 ( $CO_2$ ). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 197.5$  °C,  $\vartheta_f = 263.1$  °C,  $\Delta m = 54.6$  %. **DSC** (8 K/min): 1. Peak: 121.9 °C,  $\Delta H = 1.2$  J/g; 2. Peak: 132.5 °C,  $\Delta H = 2.9$  J/g; 3. Peak: 248.7 °C,  $\Delta H = -12.8$  J/g.

#### 4.3.4.2 Darstellung von [ $(nBu_3P)AgO_2CCH_2OCH_2CH_2OCH_3$ ] (**38a**)

In einem Schlenkrohr werden 1.59 g (6.60 mmol) Silber-2-(2-Methoxyethoxy)acetat (**37**) in 30 mL Diethylether suspendiert und 1.34 g (6.60 mmol, 1.6 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zugetropft. Das Silbersalz löst sich auf, und man erhält eine farblose Lösung. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält ein hellbraunes öliges Produkt.

Ausbeute: 2.93 g (6.60 mmol, 100 % bezogen auf **37**).

$C_{17}H_{36}AgO_4P$  (443.31) *ber.*: C, 46.06 %; H, 8.19 %; *gef.*: C, 45.63 %; H, 8.01 %. **IR** (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2956 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,as}$  2929 (s),  $\tilde{\nu}_{CH,s}$  2872 (s),  $\tilde{\nu}_{C=O,as}$  1591 (vs),  $\tilde{\nu}_{C=O,s}$  1397(m),  $\tilde{\nu}_{COC,as}$  1120 (s).  **$^1H$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 0.85 (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 9 H,  $CH_3/P^nBu_3$ ), 1.32 – 1.61 (m, 18 H,  $CH_2/P^nBu_3$ ), 3.30 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.51 – 3.68 (m, 4 H,  $OC_2H_4O$ ), 4.05 (s, 2 H,  $CH_2CO_2$ ).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 13.4 ( $CH_3/P^nBu_3$ ), 24.0 (d,  $^3J_{CP} = 14.5$  Hz,  $P(CH_2)_2CH_2$ ), 24.8 (d,  $^2J_{CP} = 22.7$  Hz,  $PCH_2CH_2CH_2$ ), 27.7 (d,  $^1J_{CP} = 3.9$  Hz,  $PCH_2(CH_2)_2$ ), 58.8 ( $OCH_3$ ), 69.9 ( $OC_2H_4O$ ), 70.1 ( $OC_2H_4O$ ), 71.8 ( $CH_2CO_2$ ), 177.4 ( $CO_2$ ).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 1.1 (bs,  $AgP^nBu_3$ ); ( $CD_2Cl_2$ , 183 K): -0.9 (d,  $^1J_{^{31}P^{107}Ag} = 679.8$  Hz), -0.9 (d,  $^1J_{^{31}P^{109}Ag} = 782.0$  Hz). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 184.4$  °C,  $\vartheta_f = 290.5$  °C,  $\Delta m = 74.7$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen endothermen Prozess zwischen 212– 298 °C.

#### 4.3.4.3 Darstellung von $[(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]$ (**38b**)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Abschnitt 4.3.4.1 beschrieben. Es werden 1.36 g (5.64 mmol) Silber-2-(2-Methoxyethoxy)acetat (**37**) mit 2.28 g (11.28 mmol, 2.78 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein hellbraunes öliges Produkt.

Ausbeute: 3.64 g (5.64 mmol, 100 % bezogen auf **37**).

$\text{C}_{29}\text{H}_{63}\text{AgO}_4\text{P}_2$  (645.62) *ber.*: C, 53.95 %; H, 9.84 %; *gef.*: C, 53.66 %; H, 10.13 %. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2956 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2929 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,s}}$  2870 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as}}$  1608 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,s}}$  1414 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{COC,as}}$  1095 (s).  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.83 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.31 – 1.52 (m, 36 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 3.30 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.50 – 3.67 (m, 4 H,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ ), 3.94 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.6 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 24.3 (bs,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 25.0 (bs,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.4 (bs,  $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 58.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 69.6 ( $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ ), 71.1 ( $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ ), 71.9 ( $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 175.2 ( $\text{CO}_2$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 290K): -6.4 (bd,  $^1J_{\text{PAg}} = 440.0$  Hz,  $\text{AgP}^n\text{Bu}_3$ ); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 183 K): -7.6 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{107}\text{Ag}} = 442.8$  Hz), -7.6 (d,  $^1J_{^{31}\text{P}^{109}\text{Ag}} = 513.6$  Hz). **TGA** (8 K/min):  $\vartheta_i = 168.9$  °C,  $\vartheta_f = 292.3$  °C,  $\Delta m = 82.3$  %. **DSC** (8 K/min): Überlagerung eines breiten exothermen Prozesses durch einen endothermen Prozess zwischen 165 – 291 °C.

#### 4.3.4.4 Darstellung von $[\text{CuO}_2\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]$ (**39**)

In einem Schlenkrohr werden 780 mg (5.71 mmol) Kupfer(I)-*tert*-butanolat (**16**) in einem Gemisch aus 25 mL Tetrahydrofuran und 10 mL Diethylether gelöst und 826 mg (6.1 mmol, 0.7 mL) 2-(2-Methoxyethoxy)essigsäure (**36**) zugetropft, es erfolgt ein Farbumschlag von braungelb nach hellblau. Danach wird eine Stunde gerührt, wobei sich ein zäher hellblauer Niederschlag absetzt. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung und zweimaligen Waschen mit je 10 mL Diethylether werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und man erhält wachsartige blauen Niederschlag. Dieser wird in einem Gemisch aus 80 mL Ethanol und 20 mL Diethylether aufgenommen, filtriert und anschließend 1.16 g (5.71 mmol, 1.41 mL) Tri-*n*-butylphosphan (**3**) zugegeben. Bereits nach Zugabe von ca. 0.75 mL entfärbt sich die vorher blaue Lösung vollständig. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum bilden sich zwei Phasen aus. Die obere leicht viskose Tri-*n*-butylphosphan-Phase wird abgetrennt und die untere zähe

Phase fünfmal mit 5 mL Hexan gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält ein farbloses wachsartiges Produkt.

Ausbeute: 1.44 g (5.07 mmol, 89 % bezogen auf **16**).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{CuO}_4 \cdot 3/7 \text{ P}^n\text{Bu}_3$  (196.67 + 86.71) (283.38) *ber.*: C, 42.99 %; H, 7.32 %; *gef.*: C, 42.86 %; H, 7.05 %. **IR** (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2951 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,as}}$  2928 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{CH,s}}$  2873 (s),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,as}}$  1613 (vs),  $\tilde{\nu}_{\text{C=O,s}}$  1429 (m),  $\tilde{\nu}_{\text{COC,as}}$  1095 (s).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 0.83 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 7.7 H,  $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 1.31 – 1.52 (m, 15.5 H,  $\text{CH}_2/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 3.37 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.57 – 3.67 (m, 4 H,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ ), 3.91 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 14.2 ( $\text{CH}_3/\text{P}^n\text{Bu}_3$ ), 25.7 (bs,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$  /  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.5 (bs,  $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 59.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 70.9 ( $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ ), 71.6 ( $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ ), 72.8 ( $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 177.6 ( $\text{CO}_2$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): -19.9 ( $\text{CuP}^n\text{Bu}_3$ ). **TGA** (8 K/min): 1. Stufe:  $\vartheta_i = 57.8$  °C,  $\vartheta_f = 331.4$  °C,  $\Delta m = 25.4$  %; 2. Stufe:  $\vartheta_i = 331.4$  °C,  $\vartheta_f = 416.1$  °C,  $\Delta m = 46.0$  %. **DSC** (8 K/min): 1. Peak: 91.7 °C,  $\Delta H = 30.0$  J/g; 2. Peak: 371.5 °C,  $\Delta H = -89.6$  J/g.

## 5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Synthese und Charakterisierung von zwei unterschiedlichen Precursorsystemen zur Abscheidung dünner Schichten. Zum Einen werden phosphankoordinierte Gruppe-11 Metallthiocarboxylate auf ihre Verwendbarkeit in CVD- oder Spin-Coating-Prozessen hin untersucht. Zum Anderen stehen Silber(I) und Kupfer(I)-Carboxylate zur Metallisierung mittels CVD-Verfahren im Vordergrund. Der Ansatz, der dazu verfolgt wird, besteht darin, über den organischen Rest der Carbonsäure dem jeweiligen Metall eine zusätzliche Koordinationsstelle in Form einer C-C-Doppelbindung oder einer Etherfunktion anzubieten. So soll erreicht werden, dass sich kleinere Aggregate bilden und diese aufgrund ihrer geringeren Masse besser in die Gasphase überführt werden können.

Die vorliegende Arbeit ist in die nachfolgend aufgeführten Schwerpunkte gegliedert:

- I    Synthese und Charakterisierung von Phosphan-Kupfer(I)- und -Silber(I)-Thiocarboxylaten des Typs  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{MSC}(\text{O})\text{R}]$  ( $m = 2, 3$ ;  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) und Untersuchungen auf deren Eignung zur Abscheidung dünner Schichten.
- II   Synthese und Charakterisierung von ungesättigten Phosphan-Silber(I)- und -Kupfer(I)-Carboxylaten des Typs  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{MO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_u\text{CH}=\text{CH}_2]$  ( $m = 1, 2$ ;  $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ;  $u = 1, 2$ ) und Verwendung dieser Komplexe in CVD-Experimenten.
- III  Synthese und Charakterisierung von Phosphan-Silber(I)- und -Kupfer(I)-Oxalaten sowie deren Verwendung als CVD-Precursoren.
- IV   Synthese und Charakterisierung von ungesättigten Phosphan-Silber(I)- und -Kupfer(I)-Carboxylaten des Typs  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{MO}_2\text{CCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]$  ( $m = 1, 2, (0.33)$ ;  $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ) und Verwendung dieser Komplexe in CVD-Experimenten.

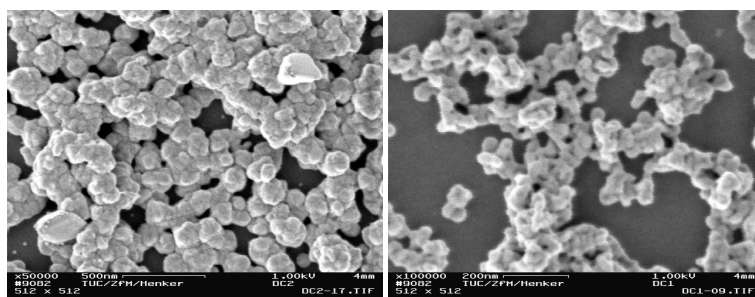


- V Untersuchung der Austauschreaktion der Phosphanliganden von phosphan-koordinierten Silber(I)- und Kupfer(I)-Carboxylaten mit Hilfe der dynamischen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Schwerpunkte erläutert.

### Zu Schwerpunkt I (Abschnitt 3.1)

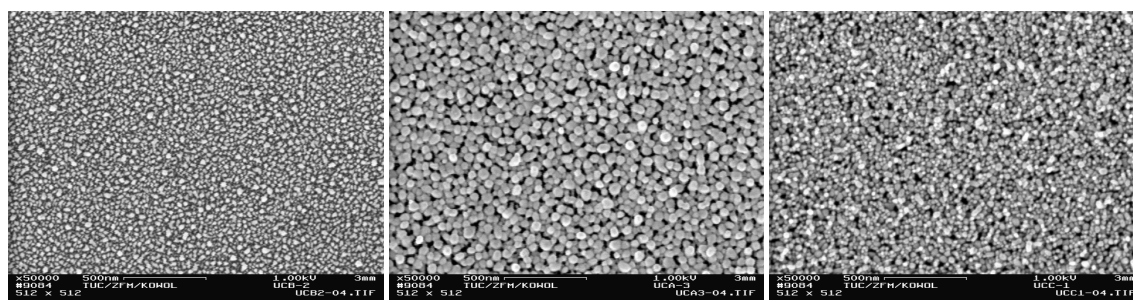
Als potentielle Precursoren für die Abscheidung dünner Metall- oder Metallsulfidschichten wurden zweifach und dreifach phosphankoordinierte Kupfer(I)- und Silber(I)-Thioacetate und Thiobenzoate ausgehend von  $[\text{MCl}]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) dargestellt. Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen erfolgte über Elementaranalysen, Infrarot- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Außerdem wurden an ausgewählten Verbindungen thermogravimetrisch sowie differenzkalorimetrische Untersuchungen durchgeführt. Drei Vertreter wurden in CVD-Experimenten eingesetzt, bei denen es jedoch zu keiner Abscheidung kam da die Precursoren unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur keine genügend hohe Dampfdrücke besitzen. Mit Hilfe des Dip-Coatings konnten mit zwei Verbindungen  $[(^t\text{Bu}_3\text{P})_2\text{CuSC(O)R}]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  (**8a**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**9a**)) erfolgreich dünne Schichten abgeschieden werden (Abb. 01). Die Analyse dieser Schichten mittels EDX- und XPS-Untersuchungen zeigte, dass es sich bei dem abgeschiedenen Material um eine Mischphase aus Kupfersulfid und Kupferoxid handelt, die in einer Komposition von  $\text{Cu}_{1,7}\text{S}_{0,5}\text{O}_{0,59}$  vorliegt.



**Abbildung 01.** REM- Aufnahmen (Vergrößerung 50000fach) der mit Verbindung **8a** (links) und **9a** (rechts) durch Dip-Coating erzeugten Schichten.

**Zu Schwerpunkt II (Abschnitt 3.2)**

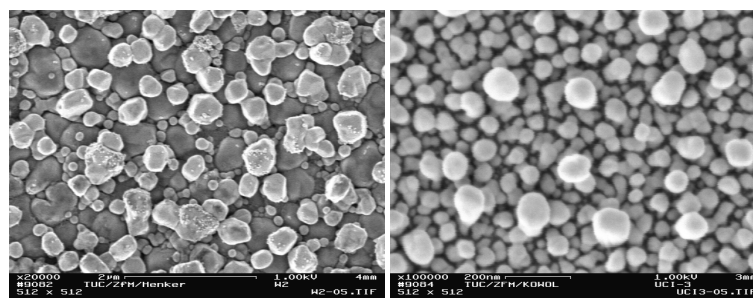
Zur Darstellung von ungesättigten Phosphan-Silber(I)- und Kupfer(I)-Carboxylaten wurden unterschiedliche Wege beschritten. Für die Silber(I)-Verbindungen wurde Silbernitrat mit der jeweiligen Carbonsäure und einer Hilfsbase zum Silber(I)-Carboxylat umgesetzt und anschließend mit unterschiedlichen Mengen an Tri-*n*-butylphosphan umgesetzt. Für die analogen Kupferverbindungen wurde von Kupfer(I)-*tert*-Butanolat ausgegangen, das mit der jeweiligen Carbonsäure umgesetzt und sofort mit der entsprechenden Menge an Tri-*n*-butylphosphan koordiniert wurde, um Zersetzungsreaktionen zu vermeiden. Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen erfolgte über Elementaranalysen, Infrarot- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Spektren deuten dabei auf eine Koordination der C-C-Doppelbindung an das Metall hin. Die Verbindungen wurden zusätzlich thermogravimetrisch sowie differenzkalorimetrisch untersucht und von ausgewählten Vertretern wurden Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren angefertigt. Mit sämtlichen silberhaltigen und einer kupferhaltigen Verbindung wurden erfolgreich mit Hilfe von CVD-Experimenten dünne Metallfilme abgeschieden. Von den beschichteten Substraten wurden REM-Aufnahmen angefertigt (Abb.02) und an mehreren Schichten EDX-Untersuchungen durchgeführt. Diese zeigten, dass die erzeugten Schichten nicht geschlossen und somit auch nicht leitfähig sind. Es finden sich aber Hinweise, dass durch Veränderung der Prozessparameter, insbesondere der Substrattemperatur, die Eigenschaften der Schichten verbessern lassen.



**Abbildung 02.** REM-Aufnahmen (Vergrößerung 50000-fach) der mit den Verbindungen **14a** (links), **15a** (Mitte) und **15b** (rechts) abgeschiedenen Schichten.

**Zu Schwerpunkt III (Abschnitt 3.3)**

Der dritte Schwerpunkt dieser Arbeit befasst sich mit Precursoren, die das Oxalat als Grundbaustein aufweisen. Des Weiteren wurden durch Einführung der Allylgruppe verschiedene Oxalsäureallylester und -amide dargestellt. Diese wurden unter Benutzung von Hilfsbasen mit zweifach phosphankoordiniertem Silbernitrat oder Kupfer(I)-Chlorid zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt. Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen erfolgte über Elementaranalysen, Infrarot- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Spektren deuten bei einigen der Komplexe auf eine Koordination der C-C-Doppelbindung an das Metall hin. Die metallhaltigen Verbindungen wurden zusätzlich thermogravimetrisch sowie differenzkalorimetrisch untersucht. Von ausgewählten Vertretern wurden Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren angefertigt. Mit ausgewählten Vertretern wurden CVD-Experimente durchgeführt, wobei für Kupfer keine Abscheidung beobachtet werden konnte da der Precursor unterhalb seiner Zersetzungstemperatur keinen genügend hohen Dampfdruck hat. Mit den silberhaltigen Verbindungen konnten erfolgreich dünne Metallschichten mittels CVD erzeugt werden, die mittels REM-Aufnahmen und EDX-Untersuchungen charakterisiert wurden (Abb. 03).



**Abbildung 03.** REM-Aufnahmen (Vergrößerung 10000-fach) der mit den Verbindungen **24a** (links) und **25** abgeschiedenen Schichten.

**Zu Schwerpunkt IV (Abschnitt 3.4)**

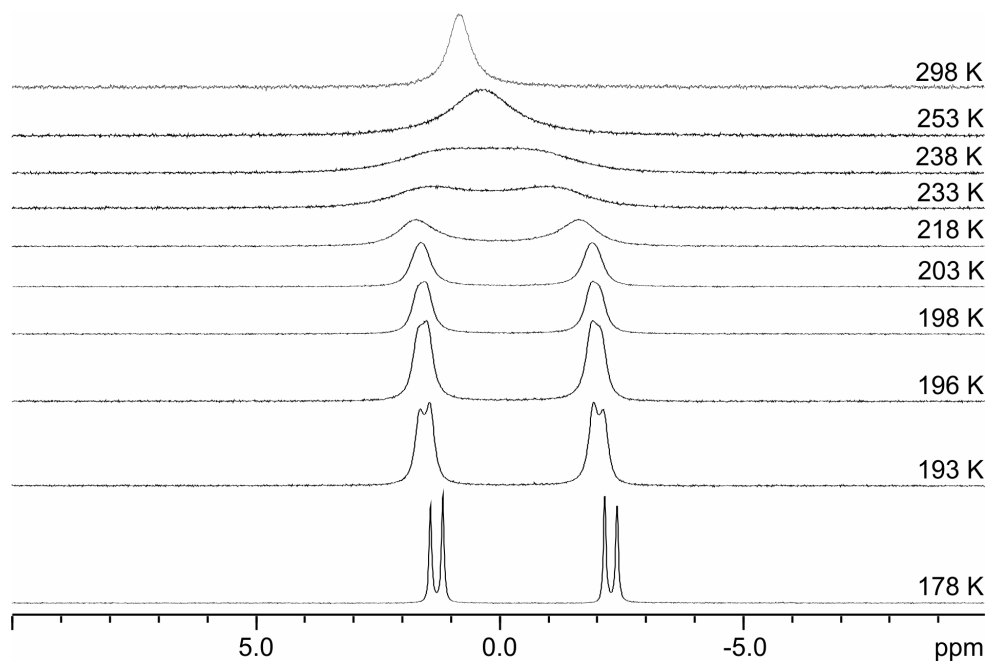
Als weitere Möglichkeit, zusätzliche Koordinationsstellen im organischen Säurerest von Metallcarboxylaten zur Verfügung zu haben, wird in diesem Kapitel die 2-(2-Methoxyethoxy)-essigsäure benutzt. Die Darstellung der Silber(I)-Carboxylate erfolgt wie bereits beschrieben ausgehend von Silbernitrat durch anschließende Umsetzung mit Tri-*n*-

butylphosphan. Die Darstellung der analogen Phosphan-Kupfer(I)-Carboxylate ausgehend von Kupfer(I)-*tert*-Butanolat führten nicht zum erwarteten Ergebnis. Es kam stattdessen zur teilweisen Separation von Kupfer(I)-Carboxylat und Phosphan. Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen erfolgte über Elementaranalysen, Infrarot- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Spektren deuten bei einigen der Komplexe auf eine Koordination der Etherfunktion an das Metall hin. Die Verbindungen wurden zusätzlich thermogravimetrisch sowie differenzkalorimetrisch untersucht. Von ausgewählten Vertretern wurden Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren angefertigt. Die zwei silberhaltigen Precursoren  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]$  ( $m = 1, 2$ ) wurden mittels CVD-Experimenten auf ihr Potential zur Abscheidung dünner Schichten hin untersucht. Es konnte erfolgreich Silber abgeschieden werden, was mit REM-Aufnahmen und EDX-Untersuchungen der Substrate nachgewiesen wurde.

### Zu Schwerpunkt V (Abschnitt 3.5)

Der fünfte Schwerpunkt befasst sich mit der Untersuchung der Ligandenaustauschreaktion an Phosphan-Silber(I)- und -Kupfer(I)-Carboxylaten mit Hilfe der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Im ersten Teil wurde dazu der Einfluss der Konzentration auf die Austauschgeschwindigkeit am System  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{AgO}_2\text{CCH}_3]$  ( $m = 1, 2, 3$ ) untersucht, um Rückschlüsse auf den Austauschmechanismus ziehen zu können. Es zeigte sich, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Koaleszenztemperatur von  $m = 1$  zu  $m = 3$  abnimmt, was für einen Übergang von einem assoziativen zu einem dissoziativen Mechanismus hindeutet.

Im zweiten Teil wurden die Austauschparameter für die Verbindung  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$  (**15a**) bestimmt und mit denen des Silber(I)-Acetat-Systems verglichen. Dazu wurden die Koaleszenzpunkte ermittelt (Abb. 04). Es zeigte sich, dass zum Einen die Austauschgeschwindigkeit größer ist, und zum Anderen sowohl die Aktivierungsenthalpie als auch die Aktivierungsentropie kleiner ist als beim analogen Acetat. Beides kann auf die Koordination der Doppelbindung an das Silber zurückgeführt werden.



**Abbildung 04.** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von **15a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zur Bestimmung der Koaleszenztemperaturen  $T_{C1}$  und  $T_{C2}$ .

Der dritte Teil dieses Schwerpunktes befasst sich mit der Untersuchung des Systems  $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{CuO}_2\text{CCH}_3]$  ( $m = 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$ ) mittels Tieftemperatur  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Es konnte gezeigt werden, dass nicht wie bei den analogen Phosphan-Silber(I)-Acetaten mit steigender Menge an Phosphan im Komplex eine stetige Verschiebung des Resonanzsignals zu höherem Feld zu beobachten ist, sondern man erkennt, dass das Resonanzsignal vom zweifach zum dreifach phosphankoordinierten Kupfer(I)-Acetat zu tieferem Feld verschoben ist. Die vierfach phosphankoordinierte Kupfer(I)-Spezies konnte aufgrund des schnellen Austausches selbst bei einer Temperatur von 178 K nicht nachgewiesen werden.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] a) A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Application*, Royal Society of Chemistry Cambridge, **2009**, und darin zitierte Literatur; b) Krishna Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition Techniques – Principles, Methods, Equipment and Application*, 2. Auflage William Andrew Inc. Norwich, **2001**, und darin zitierte Literatur, c) T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH Weinheim, **1994**, und darin zitierte Literatur.
- [2] a) K. Weizig, C. M. Schneider, *Metal Based Thin Films for Electronics*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2006**; und darin zitierte Literatur; b) K. Nagao, T. Nakamura, T. Nishimura, Y. Ogama, N. Kashima, S. Nagaya, K. Suzuki, T. Izumi, Y. Shiohara, *Supercond. Sci. Technol.*, **2008**, *21*, 015022; c) J. P. Bozon, D. M. Giolando, J. R. Kirchhoff, *Electroanalysis*, **2001**, *13*, 911; d) H. Kim, K. H. Baik, J. Cho, J. W. Lee, S. Yoon, H. Kim, S.-N. Lee, C. Sone, Y. Park, T.-Y. Seong, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **2007**, *19*, 336.
- [3] R. A. Fischer, *Chem. unserer Zeit*, **1995**, *29*(3), 14.
- [4] a) A. Y. Timoshkin, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.*, **2008**, *112*, 13816; b) B. D. Fahlman, *Curr. Org. Chem.*, **2006**, *10*(9), 1021.
- [5] a) A. Masuda, H. Umemoto, H. Matsumura, *Thin Solid Films*, **2006**, *501*, 149; b) R. G. Palgrave, I. P. Parkin, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 505; c) X. Hou, K.-L. Choy, *Chem. Vap. Deposition*, **2006**, *12*, 583; d) A. Grodzicki, I. Łakomska, P. Piszczek, I. Szymanska, E. Szłyk, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2232; e) H. Davies, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, **2002**, *13*, 671; f) P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3085; Ruud E.I. Schropp, *Thin Solid Films*, **2002**, *403 – 404*, 17; g) M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition*, **1995**, *1*, 8; h) M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition*, **1995**, *1*, 39.
- [6] a) F. Zaera, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 3521; b) A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, R. J. Potter, T. D. Manning, Y. F. Loo, R. O’Kane, J. M. Gaskell, L. M. Smith, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 83; c) M. Schumacher, P. K. Baumann, T. Seidel, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 99; d) L. Peters, *Semicond. Inter.*, **2003**, *26*, 50; e) M. Leskelä, M. Ritala, *Thin Solid Films*, **2002**, *409*, 138.

- [7] a) A. P. Abbott, J. Griffith, S. Nandhra, C. O'Connor, S. Postlethwaite, K. S. Ryder, E. L. Smith; *Surf. Coat. Technol.*, **2008**, 202, 2033; b) A. P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E. L. Smith, K. S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3735; c) M. Sumida, A. Matsumoto, H. Kumakura, *Mat. Trans. JIM*, **2003**, 44, 1872; d) H. Tomonaga, T. Morimoto, *Thin Solid Films*, **2001**, 392, 355; e) M. Schildenberger, Y. C. Bonetti, J. Gobrecht, R. Prins, *Top. Catal.*, **2000**, 13, 109; f) J. L. Chow, D. A. Pentlow, Q. Y. Ma, E. S. Yang, *Thin Solid Films*, **1992**, 220, 146.
- [8] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag Berlin, **1995**, 1341 f.
- [9] a) K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, 1. Auflage Springer Verlag Berlin, **1983**, 349ff; b) A. C. Rastogi, S. Salkalachen, *J. Appl. Phys.*, **1985**, 58, 4442; c) A. M. Al-Dhafiri, G. J. Russell, J. Woods, *Semicond. Sci. Technol.*, **1992**, 7, 1052; d) F. Z. Nataren, B. Bouchikhi, S. Chandrasekhar, J. P. Crest, P. Martinuzzi, *J. Cryst. Growth*, **1982**, 59, 409.
- [10] a) J. Johansson, J. Kostamo, M. Karppinen, L. Niinisto, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1022; b) S. D. Sartale, C. D. Lockhande, *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, 65, 63; c) R. Cordova, H. Gomez, R. Schrebler, P. Cury, M. Orellana, P. Grez, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, R. D. Rio, *Langmuir*, **2002**, 18, 8647; d) J. Y. Leong, J. H. Yee, *Appl. Phys. Lett.*, **1979**, 35, 601.
- [11] a) V. V. Savant, J. Gopalakrishnan, C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 748; b) B.P. Baranwal, T. Gupta, *Spectrochim. Acta Part A*, **2003**, 59, 859.
- [12] T. C. Deivaraj, G. X. Lai, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1028.
- [13] a) T. C. Deivaraj, J.-H. Park, M. Afzaal, P. O'Brian, J. J. Vittal, *Chem. Commun*, **2001**, 2304; b) M. D. Nyman, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2218; c) W. P. Lim, C. T. Wong, S. L. Ang, H. Y. Low, W. S. Chin, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 6170.
- [14] D. F.A. Koch, R. J. McIntyre, *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, 71, 285.
- [15] a) A. Syetkus, A. Galdikas, A. Mironas, I. Syimkiene, I. Ancutiene, V. Janickis, S. Kaciulis, G. Mattogno, G. M. Ingo, *Thin Solid Films*, **2001**, 391, 275; b) J. Janata, M. Josowicz, D. M. DeVaney, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 207R.
- [16] J. T. Sampanthar, J. J. Vittal, P. A. W. Dean, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 3153.

- [17] T. C. Deivaraj, J.-H. Park, M. Afzaal, P. O'Brian, J. J. Vittal, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 2383.
- [18] a) A. Jakob, H. Schmidt, B. Walfort, G. Rheinwald, S. Frühauf, S. Schulz, T. Gessner, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 1079; b) H. Schmidt, Y. Shen, M. Leschke, T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *669*, 25; c) D. A. Edwards, R. M. Harker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *328*, 134; d) W. Frosch, S. Back, G. Rheinwald, K. Köhler, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, *Organometallics*, **2000**, *19*, 5769; e) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 519.
- [19] a) J. Prakasha Reddy, Bruce M. Foxman, *J. Mol. Struct.*, **2008**, *890*, 227; b) F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 6072.
- [20] a) A. Jakob, Y. Shen, T. Wächtler, S. E. Schulz, T. Geßner, R. Riedel, C. Fasel, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 2226; b) R.B. Hart, P.C. Healy, G.A. Hope, D.W. Turner, A.H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, *5*, 773.
- [21] a) E. Szłyk, R. Kucharek, I. Szymanska, L. Pazderski, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 3389; b) E. Szłyk, I. Szymanska, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2941; c) I. Szymanska, E. Szłyk, *Materials Science*, **2003**, *21*, 245; d) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, E. M. Longridge, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *227*, 223; e) D. A. Edwards, R. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 637.
- [22] M. Dines, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 2949.
- [23] a) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 113; b) H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *505*, 85; c) H. Lang, K. Köhler, M. Büchner, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 113.
- [24] a) G. Doyle, K. A. Eriksen, D. van Engen, *Organometallics*, **1985**, *4*, 830; b) J. S. Thompson, R. M. Swiatek, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 110; c) G. Pampaloni, R. Peloso, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Organometallics*, **2005**, *24*, 819; d) M. J. Bainbridge, J. R. Lindsay Smith, P. H. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2009**, 3143.



- [25] a) S. Winstein, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60 (4), 836; b) S. Sakaki, *Theoret. Chim. Acta*, **1973**, 30, 159; c) J. Kaneti, L. C. P. M. De Smet, R. Boom, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 11197; d) E. Kieken, O. Wiset, P. Helquist, M. E. Cucciolito, G. Flores, A. Vitagliano, P.-O. Norrby, *Organometallics*, **2005**, 24, 3737.
- [26] a) A. Jakob, H. Schmidt, P. Djiele, Y. Shen, H. Lang, *Microchim. Acta*, **2007**, 156, 77; b) J. A. McCleverty, T. J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 6., 1. Edition, Elsevier Pergamon, **2004**, 942 ff.
- [27] R.G. Goel, P. Pilon, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2876.
- [28] S. M. Socol, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 88.
- [29] a) E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 4114; b) E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 6386; c) S. M. Socol, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3487; d) Z. Yuan, N.H. Dryden, J.J. Vittal, R.J. Puddephatt, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1696.
- [30] Uwe Siegert, Diplomarbeit, TU-Chemnitz, **2005**.
- [31] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen: <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie*, Band 3, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**, 88 ff, und darin zitierte Literatur.
- [32] a) J. A. Connor, A. C. Jones, R. Price, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 4, 137; b) J. A. Connor, D. Dubowski, A. C. Jones, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1982**, 15, 1143; c) R. L. Beddoes, J. A. Connor, D. Dubowski, A. C. Jones, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**, 10, 2119; d) D. Gibson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 367; e) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, B. Khandelwal, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 238; f) B. Hammond, F. H. Jardine, A. G. Vohra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, 33, 1017; g) P. Piszczek, I. Szymanska, W. Bała, K. Bartkiewicz, E. Talik, J. Heiman, *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 3924; h) E. Szłyk, P. Piszczek, I. Łakomska, A. Grodzicki, J. Szatkowski, T. Błaszczuk, *Chem. Vap. Deposition*, **2000**, 6, 105; i) P. Piszczek, E. Szłyk, M. Chaberski, C. Taeschner, A. Leonhardt, W. Bała, K. Bartkiewicz, *Chem. Vap. Deposition*, **2005**, 11, 53; j) D. A. Edwards, M. F. Mahon, K. C. Molloy, V. Ogrodnik, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 563; k) I. B. Szymanska, P. Piszczek, E. Szłyk, *Polyhedron*, **2009**, 28, 721; l) R. Szczesny, I. Szymanska, P. Piszczek, L. Dobrzanska, E. Szłyk, *Material Science Poland*, **2005**, 23 (3), 671.

- 
- [33] R. C. Mehrotra, R. Bohra, Metal Carboxylates, *Academic Press*, London, **1983**, 145.
- [34] Roy Buschbeck, Diplomarbeit, TU-Chemnitz, **1999**.
- [35] D. B. Powell, J. G. V. Scott, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, **1972**, 28A, 327.
- [36] a) R. J. Deeth, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6711; b) K. Nakamoto, „*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*“, Wiley Interscience, New York, **1997**, 232; c) W. Klemperer, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1399.
- [37] a) I. P. Santos, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir*, **1999**, 15, 948; b) I. P. Santos, L. M. Liz-Marzán, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 83, 948.
- [38] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 2. Auflage, Wiley VCH, Weinheim **1992**, 100 ff.
- [39] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course*, 2. Auflage, Wiley VCH Weinheim, **1998**, 135 ff.
- [40] Bruker Almanac **2006**, 10 f.
- [41] T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94 (2), 658.
- [42] Y. Sato, S. Kato, K. Atusmi, M. Hachisu, S. Shibahara, *New Oxamic acid compounds and pharmaceutical compositions for use in improvement of damaged cerebral functions of brain*, EP 0 350 260 A2, **1990**.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Geburtsdatum: 04.01.1981  
Geburtsort: Annaberg-Buchholz  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Ausbildung

09/1987 – 06/1999	Schulausbildung, Abschluss: Abitur
09/1999 – 06/2000	Wehrdienst im Panzergrenadierbataillon 381 Bad Frankenhausen
10/2000 – 11/2005	Diplom-Studium im Fach Chemie, Technische Universität Chemnitz
12/2004 – 11/2005	Abschluss des Chemiestudiums mit Diplomarbeit an der Technischen Universität Chemnitz (Prof. Dr. Heinrich Lang) Thema: Synthese und Charakterisierung von Lewis-Basen- koordinierten Gruppe-11 Metallcarboxylaten
02/2006 – 08/2009	Promotion an der Technischen Universität Chemnitz (Prof. Dr. Heinrich Lang) Thema: Silber(I)- und Kupfer(I) – Precursoren für CVD, ALD und Spin-Coating Prozesse
06/2007 – 08/2007	Studentenaustausch IRTG, Fudan Universität Shanghai, China

## Liste der Publikationen und Vorträge

### Publikationen

Direkt diese Arbeit betreffende Publikationen

1) U. Siegert, H. Hahn, H. Lang, Investigation of the Solution Behavior of Tri-*n*-butylphosphine Copper(I) and Silver(I) Acetates Using  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR Spectroscopy, *Inorg. Chim. Acta*, vorbereitet zum Einreichen.

Nicht direkt diese Arbeit betreffende Publikationen

1) H. Lang, K. Döring, D. Taher, U. Siegert, B. Walfort, T. Rüffer, R. Holze, Linear homobimetallic palladium complexes with end-capped SC(O)Me units, *J. Org. Chem.*, **2009**, 694, 27.

2) H.X. Zhang, U. Siegert, R. Liu, W.B. Cai, Facile Fabrication of Ultrafine Copper Nanoparticles in Organic Solvent, *Nanoscale Res. Lett.*, 4 (7), **2009**, 705.

### Vorträge

1) IRTG Sommerschule, 21.11.2006, Chemnitz

Titel: *Metal formiates and carboxylates as precursors for CVD, Spin-On and ALD processes*

2) IRTG Sommerschule, 01.06.2007, Shanghai

Titel: *Silver(I) and Copper(I) Precursors for CVD, Spin-On and ALD Processes*

3) IRTG Sommerschule, 06.03.2008, Dresden

Titel: *Copper(I) and Silver(I) Precursors for CVD, Spin-On and ALD Processes*

4) LUC-MitarbeiterInnen Workshop, 27.09.2008, Graz

Titel: *Copper(I) and Silver(I) Precursors for CVD, Spin-Coating and ALD Processes*